Tome 20 — N° 2-3 — Février-Mars 1959

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

COLLOQUE INTERNATIONAL DE MAGNÉTISME

AVANT-PROPOS

Le Colloque International de Magnétisme dont les comptes rendus sont présentés plus loin s'est tenu à Grenoble du 2 au 6 juillet 1958. C'est la troisième réunion internationale importante consacrée en France au Magnétisme. La première, organisée par P. Weiss à Strasbourg du 21 au 25 mai 1939 et où une vingtaine de communications furent discutées, connut un très beau succès mais la diffusion des résultats fut presque complètement arrêtée par la guerre. La seconde fut le Colloque International sur le Ferromagnétisme et l'Antiferromagnétisme organisé à Grenoble du 3 au 6 juillet 1950 : 49 communications y furent présentées. Nous devons citer encore le Colloque National de Magnétisme commémoratif de l'œuvre de Pierre Weiss organisé à Strasbourg du 8 au 10 juillet 1957 et publié par les soins du Centre National de la Recherche Scientifique.

Le Colloque de 1958 a réuni 200 auditeurs dont 150 étrangers comprenant les spécialistes les plus éminents du magnétisme : 78 rapports et communications furent discutés.

Ce Colloque a été organisé avec le concours financier de l'U. N. E. S. C. O., sous les auspices de l'Union Internationale de Physique Pure et Appliquée et de son Comité Exécutif. Nous avons reçu des subventions de M. le Directeur Général des Affaires Culturelles et Techniques, au Ministère des Affaires Étrangères, et de M. le Président du Conseil Supérieur de la Recherche Scientifique et du Progrès Technique.

Nous avons été également aidés par l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, par l'Association Ugine-Allevard pour la fabrication et l'exploitation des aimants permanents, par la Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil, ainsi que par la Société des Forges et Ateliers du Creusot.

Enfin, la publication des rapports, des communications et des discussions a été assurée par le *Journal de Physique*, avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous tenons à remercier chaleureusement ces institutions et organismes de l'aide matérielle et morale qu'ils nous ont apportée et qui a facilité considérablement notre tâche. Nous ne voudrions pas non plus oublier dans nos remerciements tout le personnel du Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal dont le dévouement inlassable a permis l'organisation matérielle de cette manifestation.

Il n'est pas possible de résumer ici, même brièvement, les différentes communications qui furent discutées au cours de 30 heures de séances. Selon le désir exprimé par l'Assemblée générale de l'Union Internationale de Physique pure et appliquée, un compte rendu de quelques pages des travaux du Colloque a été publié dans le numéro de décembre 1958 de *Physics Today*, sous la signature de B. Dreyfus.

Bien que les sujets de caractère purement techniques aient été exclus, la variété des exposés fut remarquable et donna lieu à des échanges de vue passionnants. Jamais le Magnétisme n'a été plus vivant : de nouvelles voies de recherche s'ouvrent tous les jours, en liaisons toujours plus étroites avec les autres chapitres de la physique du solide. Nous souhaitons qu'une lecture même partielle de ce volume suscite de nouveaux chercheurs dans un domaine où la France s'est toujours distinguée depuis les travaux de Pierre Curie, de Paul Langevin et de Pierre Weiss.

L. Néel.
Membre de l'Institut,
Professeur à la Faculté
des Sciences de Grenoble.

LISTE DES PARTICIPANTS AU COLLOQUE

Allemagne

BRENNER (R.), Vacuumschmelze Ab, Grüner Weg 37, Hanan.

DAMMANN (H.), Fabrik für Metallpulver-Werkstoffe Vogt & Co, Passau.

ECKERT (D.), Steatit Magnesia A. G., Lauf Pegnits, Bayern.

FAHLENBRACH (H.), Friedrich Krupp, Widia Fabrik, Essen.

KORNETSKI (M.), Siemens & Halske A. G., WWB.BF Lab., Balanstrasse 73, München.

LUTZ, Technische Hochschule, München.

PERTHEL (R.), Institut für Magnetische Versktoffe, Iena.

SCHWEIZERHOF (S.), Leipziger Str. 4, Backnang.

SIXTUS (K.), AEG Forschungsinstitut Frankfurt, Main-Hausen, Industriehof, Frankfurt.

STABLEIN (H.), Krupps, Widia-Fabrik, Essen.

VOIGT, Institut für Magnetische Werkstoffe, Iena.

VOGT (E.), Physikalisches Institut der Universität Marburg, Renthof 5, Marburg/Lanh.

WEDDIGEN (C.), Ringstrasse 10, Gauting/München.

Belgique

DANNER, Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire, 31, rue Belliard, Bruxelles.

HAUTECLER, Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire, 31, rue Belliard, Bruxelles.

LAMBEIR (R.), Société Gevaert, 19, D. de Semerpont Laan, Barheiden.

SPAEPEN, Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire, 31, rue Belliard, Bruxelles.

VAN DEN BOSCH, Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire, 31, rue Belliard, Bruxelles.

Canada

BLOOM (M.), The University of British Columbia, Vancouver 8.

États-Unis

ARTMAN (J. O.), Applied Physics Laboratory, The Johns Hopkins University, Silver Spring, Maryland, U. S. A.

BOZORTH (R. M.), Bell Telephone Laboratories, Murray-Hill (N. J.).

BROWN (W. F.), Department of Electrical Engineering, University of Minnesota, Minneapolis 14 (Minn.).

CALHOUN (B. A.), International Business Machines Corporation, Research Center, Poughkeepsie (N. Y.).

CLOGSTON (A. M.), Bell Telephone Laboratories, Murray-Hill (N. J.).

CZERLINSKY (E.), Components and Techniques Lab., Air Force Cambridge Research Center, Bedford (Mass.).

DABBS (J.), Oak Ridge National Laboratory, Physics Division, Oak Ridge (Tenn.).

DAUNT (J. G.), The Ohio State University, Department of Physics and Astronomy, Colombus 10 (Ohio).

FONER (S.), Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington (Mass.).

GOODENOUGH (J.), Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington (Mass.).

HENRY (W. E.), United States Naval Research Lab., Washington 25, D. C.

HUDSON (R. P.), U. S. Department of Commerce, NBS, Washington 25, D. C.

JACOBS (I. S.), General Electric Research Laboratory, P. O. Box 1088, Schenectady (N. Y.).

KITTEL (C.), Department of Physics, University of California, Berkeley (Cal.).

KOEHLER (W. C.), Physics Division, Oak Ridge National Lab., Box P, Oak Ridge (Tenn.).

LEVIN (S. B.), U. S. Army Signal R et D Lab., Fort Monmouth (N. J.).

McGUIRE (T. R.), United States Naval Ordnance Lab., White Oak, Silver Spring (Maryland).

MEIKLEJOHN (W.), General Electric Research Laboratory, Schenectady (N. Y.).

PORTER (C. S.), Diamond Ordnance Fuze Lab., Washington 25, D. C.

PRATT, Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington (Mass.).

SADLER (E. L.), E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington 98 (Delaware).

SCHLÖMANN (E.), Raytheon Manufacturing Company, Research Division, Waltham 54 (Mass.).

SHULL (C. G.), Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.).

SUHL (H.), Bell Telephone Laboratories, Murray Hill Laboratory, Murray Hill (N. J.).

TANENBAUM (M.), Bell Telephone Laboratories, Murray-Hill (N. J.).
TANNENWALD (P. E.), Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington (Mass.).
TYRELL, Bell Telephone Laboratories, Murray-Hil (N. J.).
VAN VLECK (J. H.), The Physics Laboratories, Harvard University, Cambridge (Mass.).

Grande-Bretagne

BACON (G. E.), Atomic Energy Research Establishment, Metallurgy Division, Harwell, Didcot, Berks.
BATES (W. L. F.), The University of Nottingham, University Park, Nottingham.
CRANGLE (J.), Department of Physics, The University, Sheffield 10.
EDWARDS (D. M.), Department of Mathematics, Queen Mary College, London.
FULLER (C. E.), Mullard Research Laboratories, Cross Oak Lane, Salfords, Nr. Redhill (Surrey).
HAHN (E. L.), The Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford.
HARRISON (F. W.), Mullard Research Laboratories, Cross Oak lane, Salfords, Nr. Redhill (Surrey).
HOSELITZ (K.), Mullard Research Laboratories, Cross Oak lane, Salfords, Nr. Redhill (Surrey).
KURTI (N.), The Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford.
KOJIMA (H.), Department of Physics, The University, Sheffield 10.
LEE (E. W.), The University of Nottingham, Department of Physics, Nottingham.
LOCK, R. R. E., Great Malvern.
LYNCH (A. C.), Post Office Engineering Department, Research Station, Dollis Hill, London NW2.
MANUEL (A. J.), Department of Physics, The University, Leeds 2.
MOORE (A. C.), Ministry of Supply, Royal Radar Establishment, St-Andrews Road, Great Malvern.
MORRISH (A. H.), The Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford.
MOTT (N. F.), Cavendish Laboratory, Free School Lane, Cambridge.
OWEN (J.), The Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford.
PEARSON (R. F.), Mullard Research Laboratories, Cross Oak Lane, Salfords, Nr. Redhill (Surrey).
RHODES (P.), Department of Physics, The University, Leeds 2.
SINCLAIR (R. N.), University of Sheffield, Sheffield.
STREET (R.), University of Sheffield, Sheffield.
SUCKSMITH, University of Sheffield, Sheffield.
TEALE (R. W.), Mullard Research Laboratories, Cross Oak Lane, Salfords, Nr. Redhill (Surrey).
TEBBLE (R. S.), The University, Sheffield.
WEBBER (R. T.), Office of Naval Research, Keysign House, 429, Oxford Street, London W1.
WILLIAMS, Research Laboratory, G. E. C. East Lane, Wembley.
WOHLFARTH (E. P.), Imperial College of Science and Technology, Exhibition Road, South Kensington, London SW7.
WOLF (W. P.), The Clarendon Laboratory, Parks Road, Oxford.

Israël

HIRSCH (A. A.), Department of Physics, Israël Institute of Technology, Technion, Haïfa.
SHTRIKMAN (S.), Department of Electronics, The Weismann Institute of Science, Rehovoth.

Italie

BIORCI (G.), Istituto Elettrotecnico Naz. « G. Ferraris », Corso Massimo d'Azeglio 42, Torino.
FERRO (A.), Istituto Elettrotecnico Naz. « G. Ferraris, Corso Massimo d'Azeglio 42, Torino.
GAGLIOTTI (G.), Comitato Nazionale per le Ricerche.
MONTALENTI (G.), Istituto Elettrotecnico Naz. « G. Ferraris », Torino.

Japon

HIRONE (T.), Tohoku University, Research Institute of Iron, Steel and other Metals, Sendai.
KANDA (E.), The Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Sendai.
KAWAI (N.), University of Kyoto, Department of Geology, Kyoto.
KIKUCHI (K.), Wayne State University, Department of Physics, Detroit 2 (Michigan).
KOTANI (M.), Department of Physics, Faculty of Science, Tokyo.
NAGAMIYA (T.), Faculty of Science, Osaka University, Nakanoshima, Osaka.

Norvège

RISTE (T.), Joint Establishment for Nuclear Energy Research, P. O. 175, Lillestrom.

Pays-Bas

BOSMAN (A. J.), Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, Amsterdam.
CASIMIR (H. B. G.), Philips Research Laboratories, Eindhoven.
ENZ (U.), Philips Research Laboratories, Eindhoven.
GERSDORF (R.), Natuurkundig Laboratorium, Amsterdam.

HECHT (C. E.), Institut voor Theoretische Physica, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam-C.
KASTELEIJN (P. W.), Koninklijke Shell-Laboratorium, Postbus 3003, Amsterdam-N.
KOCH (J. J.), Philips Research Laboratories, Eindhoven.
LOTGERING (F.), Philips Research Laboratories, Eindhoven.
POULIS (N. J.), Kamerlingh Onnes Laboratorium, Nieusteeg 18, Leiden.
RATHENAU (G. W.), Natuurkundig Laboratorium, Plantage Muidergracht 6, Amsterdam.
SNIEDER (J.), Physich Laboratorium, Rijksverdedigings-organisatie T. N. O., La Haye.
STERRETT (K. F.), Kamerlingh Onnes Laboratorium, Nieuwsteeg 18, Leiden.
VAN REIJEN (L. L.), Koninklijke, Shell Laboratorium, Postbus 3003, Amsterdam.
VERSCHOOR, Philips Research Laboratories, Eindhoven.
VERWEEL (J.), Philips Laboratories, Eindhoven.
DE VRIES (G.), Natuurkundig Laboratorium, Amsterdam.
ZYLSTRA (H.), Rulstraat 22, Geldrop.

Pologne

LEIBLER (Caroline), Institut de Physique, Politechnika, Koszykowa 75, Varsovie.
SZCZENIOWSKI (S.), Polska Akademia Nauk, Instytut Fizyki, Fredy 10, Poznan.

Suisse

ASCHER (E.), Battelle Memorial Institute, Carouge-Genève.
BERGER (L.), Université de Lausanne, Lausanne.
CROISIER (A.), I. B. M., Forschungslaboratorium, Zürichstrasse 108, Adliswill-Zürich.
HULLIGER (F.), Physikal Institut der Eidg. Technische Hochschule Zürich, Zürich.
KINBERG (C.), I. B. M., Forschungslaboratorium, Zürichstrasse 108, Adliswill-Zürich.
METHFESSEL (S.), I. B. M., Forschungslaboratorium, Zürichstrasse 108, Adliswil-Zürich.
PROEBSTER (W.), I. B. M., Forschungslaboratorium, Zürichstrasse 108, Adliswil-Zürich.
SCHMID (H.), Département de Métallurgie, Battelle, Memorial Institute, 7, Route de Drize, Carouge-Genève.
SPEISER (A. P.), I. B. M., Research Laboratory Zürich, Zürichstrasse 108, Adliswill-Zürich.
STAUB (H. H.), Physikalisches Institut der Universität, Rämistrasse 69, Zürich.
SZASZ (G.), Scientific Representative Europe General Electric Company, Pelikanstrasse 37, Zürich 11.

Tchécoslovaquie

KACZÉR (J.), Institut of Physics, Czechosl. Academy of Science, Vinicna ul. 7, Praha II.
VALENTA (L.), Fakulta Technické a Jaderné Fysiky, University Karlovy, Praha.

U. R. S. S.

KONDORSKY (E.), Université de Moscou, Laboratoire de Magnétisme, Moscou.
SMOLENSKY (G.), Institut de Semiconducteurs, Leningrad.
VONSOVSKY, Sverdlovsk.

France

ALEONARD (R.), Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.
ANGELI, I. R. S. I. D., 185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye (Seine-et-Oise).
ASCH (G.), Institut de Physique, Strasbourg.
AYANT (Y.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences, Grenoble.
BARBIER (J. C.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences, Grenoble.
BIZETTE (H.), Institut de Physique, Nancy.
BLANDIN (A.), Centre de Recherches Métallurgiques de l'E. N. S. des Mines de Paris, 60, bd Saint-Michel, Paris (VIe).
BONNET (G.), Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.
BRISSONNEAU (P.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences.
BURGER (J. P.), Institut de Physique, Strasbourg.
COHEN (J.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences.
COLOMBANI, Faculté des Sciences, rue du Gaillon, Caen.
CONTE (R.), Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.
DANAN (H.), Institut de Physique, Strasbourg.
DANIEL (E.), Centre de Recherches Métallurgiques de l'E. N. S. des Mines de Paris, Paris (VIe).
DAUTREPPE (D.), Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.
DELYON (G.), Société des Lignes Télégraphiques et Téléphoniques, Conflans-Sainte-Honorine (Seine-et-Oise).
DESCHAMPS (R.), Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.
DREYFUS (B.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences.
EPELBOIN, Laboratoire de Physique enseignement, La Sorbonne, Paris (Ve).
ERICKSON, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).
FERGUSON (E. T.), Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.

Forrer, Institut de Physique, Strasbourg.
Friedel (J.), Centre de Recherches Métallurgiques de l'E. N. S. des Mines de Paris, Paris (VIe).
Gariod, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.
de Gennes, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).
Gouraud, Université de Caen, Faculté des Sciences.
Guiot-Guillain (G.), E. N. S. de Chimie, 2, rue Gœthe, Strasbourg.
Guillaud (Ch.), Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).
Herpin (A.), Centre d'Études Nucléaires de Saclay.
Jacrot (B.), Centre d'Études Nucléaires de Saclay.
Lensen, Université de Lille, Faculté des Sciences.
Lewy-Bertaut (E. F.), Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.
Lovichi, Société Kodak-Pathé, 30, rue de Vincennes.
Meriel, Centre d'Études Nucléaires de Saclay.
Meyer (A. J. P.), Institut de Physique, Strasbourg.
Moser, Centre d'Études Nucléaires de Saclay.
Néel (L.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences.
Nuguyen-Van-Dang, Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.
Nicolas, 79, bd Haussmann, Paris (8e), T. S. F.
Paulevé (J.), Centre d'Études Nucléaires de Saclay.
Paulus, Laboratoire de Bellevue, Bellevue (Seine-et-Oise).
Pauthenet (R.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences.
Petit (J.), Institut de Chimie, 2, rue Gœthe, Strasbourg.
Pierrot (A.), Société des Lignes Télégraphiques et Téléphoniques, Conflans-Sainte-Honorine (Seine-et-Oise).
Pomey (G.), I. R. S. I. D., 185, rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye (S.-et-O.).
Robieux, Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil, Domaine de Corbeville, Orsay (S.-et-O.)
Sanchez-Giron (V.), Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.
Soutif (M.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences.
Thellier, Institut de Physique du Globe, Observatoire Géophysique du Parc Saint-Maur, Saint-Maur-des-Fossés (Seine).
Thourel, Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil.
Vautier (R.), Laboratoire de Bellevue, Bellevue (Seine-et-Oise).
Villers (G.), Laboratoire de Bellevue, Bellevue (Seine-et-Oise).
Vergne (R.), Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.
Weil (L.), Université de Grenoble, Faculté des Sciences.
Wendling (R.), Institut de Physique, Strasbourg.
Yamada (O.), Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.

SOME RECENT ADVANCES IN THE STUDY OF MAGNETIC COMPOUNDS

By Takeo NAGAMIYA
Department of Physics, Osaka University, Japan.

Résumé. — On rend compte des études expérimentales et théoriques effectuées récemment au Japon sur des composés magnétiques. Ces études sont relatives à des monocristaux artificiels de NiO, FeS, Fe_7S_8, à des monocristaux naturels et des polycristaux artificiels des solutions d'ilménite-hématite, à des solutions de ferrite-chromite, ainsi qu'aux théories de FeO, CoO, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnBr_2$, à la surstructure des spins dans un cristal du type rutile, à CoF_2, etc... et à quelques considérations sur le super-échange.

Abstract. — Experimental and theoretical studies on magnetic compounds done in recent years in Japan are reviewed. They include measurements on artificial single crystals of NiO, FeS, Fe_7S_8, natural single crystals of ilmenite-hematite solutions, artificial polycrystals of ilmenite-hematite solutions, ferrite-chromite solutions, theories on FeO, CoO, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnBr_2$, spin superstructure of the rutile type crystal, CoF_2, etc..., and some super-exchange considerations.

I. **Introduction.** — In this communication the writer would like to bring forward some of the recent advances in Japan in the study of magnetic compounds, both theoretical and experimental, and mostly unpublished or partly published at the time of the preparation of this manuscript. It will intentionally be confined to *compounds*, which are increasingly attracting interest of the various investigators in university and industrial laboratories. However, no complete review is attempted. Only those investigations which would reveal some fundamental phenomenon of the magnetism of compounds will be included. (Abbreviations ferro and antiferro will be often used in the text for ferromagnetic and antiferromagnetic.)

II. **Experimental studies.** — (1) Monoxides of the iron group elements. — Good single crystals of NiO and CoO have been grown by the flame fusion method of Verneuil by Dr. Nakazumi at Tochigi Chemical Industrial Company (Osaka), where he grows a large quantity of TiO_2 single crystals for artificial jewels. Cubes of about 1 cm size can be cleaved from the bullet-shaped virgin crystals and they were studied by Uchida and Kondoh (University of Osaka Prefecture). Cr_2O_3 and MnO also have been grown but so far not much studied. Since the measurements on CoO have not reached the stage of definite conclusion (though the antiferromagnetic structure with spin axis parallel to one of the [100] axes conforms with the experimental results), I will confine myself to NiO. They made precise torque measurements on this crystal in order to find out the spin arrangement. First I will briefly summarize the hitherto known facts and also a theoretical consideration made in connection with their measurements.

The spin arrangement in NiO suggested by Néel [1] and observed by neutron diffraction experiments [2] [3], is such that a particular set of (111) net planes is alternately occupied by plus spins and minus spins. The crystal contracts along this particular [111] axis by 10^{-3} below its Néel point (523 °K) as observed by X-rays [4] [5], presumably because the spins of the same sign repel and the spins of the opposite sign attract one another. The direction of the spin axis seems to be in the (111) plane [3], as expected theoretically : the electronic state of Ni^{++} in the cubic crystalline electric field of NiO has no orbital moment, to the first approximation of taking account of the spin-orbit interaction energy, and therefore the magnetic dipolar interaction would make (111) the easy plane of magnetization. The easy axes may be either $[1\bar{1}0]$, $[01\bar{1}]$ and $[\bar{1}01]$ or $[11\bar{2}]$, $[21\bar{1}]$ and $[1\bar{2}1]$ from symmetry considerations. It might be supposed that in most actual crystals there are antiferro domains with axis of magnetization distributed at random over these three directions. Furthermore, the crystals may consist of small crystalline domains whose rhombohedral axes are distributed more or less at random over the four [111] axes of the original cubes. The latter was confirmed experimentally, as will be mentioned below.

Let the direction cosines of one of the axes of magnetization in the crystalline domain with rhombohedral axis [111] be α, β, γ, which may be either $1/\sqrt{2}$, $-1/\sqrt{2}$, 0 or $1/\sqrt{6}$, $1/\sqrt{6}$, $-1/\sqrt{6}$, and let the direction cosines of the external field be a, b, c. Then the free energy of the whole crystal will be given by

$$F = -\Sigma\left(\frac{1}{2}\chi_{/\!/} H_{/\!/}^2 + \frac{1}{2}\chi_\perp H_\perp^2\right)$$

$$= \frac{1}{2}(\chi_\perp - \chi_{/\!/})\,\Sigma H_{/\!/}^2 - \frac{1}{2}\chi_\perp H^2 V$$

$$= \frac{1}{2}(\chi_\perp - \chi_{/\!/})\,H^2\,\Sigma(\alpha a + \beta b + \gamma c)^2 - \frac{1}{2}\chi_\perp H^2 V, \quad (1)$$

where $\chi_{//}$ and $\chi_{\perp}$ are, as usually, the susceptibilities parallel and perpendicular to the axis of magnetization, Σ indicates the summation over all the magnetic and crystalline domains, and V is the volume of the crystal. We simplify (1) by assuming that a fraction, p, of the total number of crystalline domains corresponds to domains with rhombohedral axis [111] and the remaining fraction, $1 - p$, to those whose rhombehedral axes are distributed at random over the four directions, [111], [$\bar{1}$11], [1$\bar{1}$1], [11$\bar{1}$]. Furthermore, the random distribution of the magnetic axis over each crystalline domains will be assumed. Then, inter changing α, β, γ cyclically in (1) and neglecting isotropic terms, one obtains

$$F = \frac{1}{2} (\chi_{\perp} - \chi_{//}) H^2(\beta\gamma + \gamma\alpha + \alpha\beta) (bc + ca + ab) pV. \quad (2)$$

The magnitude of the torque which acts on the crystal is given by $-\partial F/\partial\theta$, where θ is the angle of rotation. Since this differentiation operates on $(bc + ca + ab)$, which is a quadratic function of $\sin\theta$ and $\cos\theta$ if the axis of rotation is specified, it can be seen that the torque varies as

$$C \cos (2\theta + \varepsilon).$$

Constants C and ε corresponding to the specified axis of rotation can be easily calculated, and C is proportional to H^2.

Now coming back to experiment, I will first note that every crystal examined by Uchida and Kondoh showed the torque predicted from formula (1). They found on close examination by X-rays that the apparently cubic single crystals of NiO were composed of many small rhombohedral crystals twinned along (100) planes. In order to get more definite information by removing this composite structure, they applied a pressure along a particular [111] direction during the process of slow cooling from above the Néel point. A pressure of 30 to 40 kg/cm² was found to be the most effective. Also, mechanical shocks, such as the application of supersonic oscillations, combined with a small pressure applied at room temperature was found effective. Crystals so treated became uniaxial, i.e., felt practically no torque when they were suspended with that [111] axis vertical. Furthermore a few experiments were done to find out the effect of a strong magnetic field. However, up to 10 000 Oe, no definite effect was found. The results of the torque measurements strictly followed the theoretical prediction from (2), as seen in Table 1 for one particular case.

TABLE 1

Torque measurements by Uchida and Kondoh

Axis of rotation		[100]	[110]	[$\bar{1}$10]	[111]	[1$\bar{2}$1]
Relative torque	(exp.)	1	0.52	1.46	~ 0	1.51
amplitude	(theor.)	1	0.5	1.5	0	1.5
Position of	(exp.)	90°	40°	— 10°	—	45°
maximum torque (¹)	(theor.)	90°	45°	— 9.8°	—	45°

(¹) Angles are measured from [001] for the first three axes and from [111] for the fifth axis.

From the magnitude of the measured torque amplitude the value of $p(\beta\gamma + \gamma\alpha + \alpha\beta)$ was determined. In the best case attainable, this value was 0.38, from which we obtain $p = 0.76$ (76 % aligned) assuming $\beta\gamma + \beta\alpha + \alpha\gamma = -1/2$, e. i., that the axis of magnetization lies in the (111) plane. At least it can be concluded that $\beta\gamma + \gamma\alpha + \alpha\gamma$ cannot be smaller than 0.38 since p cannot exceed one, in other words, the axis of magnetization cannot deviate from the (111) plane by more than 16°. (A better sample with $p = 0{,}80$ was obtained later.)

Uchida and Kondoh are measuring the antiferromagnetic resonance absorption in NiO using a far infrared spectrometer recently built in O aka University by Prof. Yoshinaga, which works in the range of 20 to 1 000 microns. A small peak of absorption was observed at 295 μ with no magnetic field, which might correspond to the mode of oscillation in which the antiparallel sublattice magnetizations oscillate principally perpendicularly to the (111) plane and for which a theoretical calculation, based on the dipolar interaction only, predicts 275 μ. The formation of antiferromagnetic domains might have broadened the absorption peak but better results are hoped to be obtained.

(2) Pyrrhotite, FeS. — Prof. Hirahara at Hiroshima University (moved recently to Tohoku University) prepared single crystals of nearly stoichiometric FeS, several millimeters in size. The susceptibility, thermal expansion, and electrical conductivity were measured for different crystallographic directions in the range from liquid air temperature to 600 °C [6].

The naturel pyrrhotite, mostly Fe_7S_8, is a well-known ferro (rather, ferri-) magnet which possesses a large anisotropy energy stabilizing the magnetization in the c-plane. Bertaut [7] reported a

superstructure of iron vacancies in it, which will be discussed later in connection with Fe_7S_8. The magnetism of the natural pyrrhotite is not yet fully understood, and the study of the stoichiometric FeS might shed light on it.

The stoichiometric FeS is antiferro and has a Néel point at 320 °C and another transformation point (α-point) at 138 °C. The anomalous specific heats associated with these points are 600 cal/mol and 550 cal/mol, respectively [8], the corresponding entropy changes being 1.0 and 1.3 cal/deg.mol, the total entropy change of 2.3 cal/deg.mol being comparable to $R \ln 4 = 2.8$ of the spin entropy of Fe^{++}. Hirahara observed that the α-point somewhat lowered with increasing sulphur content and the α-anomaly disappeared at $FeS_{1.09}$, the Néel point remaining unchanged. The most interesting feature observed is that the susceptibilities parallel and perpendicular to the c-axis, χ_c and χ_a, of the stoichiometric FeS abruptly change at the α-point as shown in Fig. 1. χ_a is always isotropic in the c-plane. Above T_N, the molar susceptibility is given approximately by

$$\chi = 3.38/(T + 917^0 \text{ K}), \qquad (3)$$

in which the Curie constant 3.38 is comparable to, but greater than the spin-only value 2.96. Another interesting feature is an abrupt decrease in electrical conductivity parallel to the c-axis below T_α, which will, however, not be reproduced here.

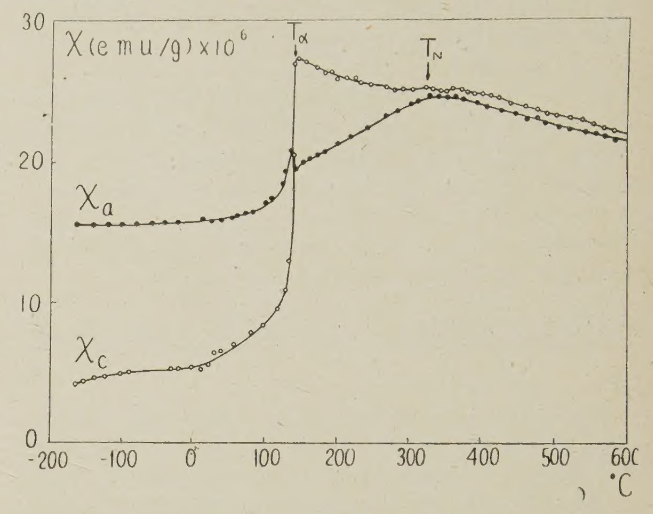


FIG. 1. — The mass susceptibilities of FeS parallel to the a-axis and c-axis (heating).

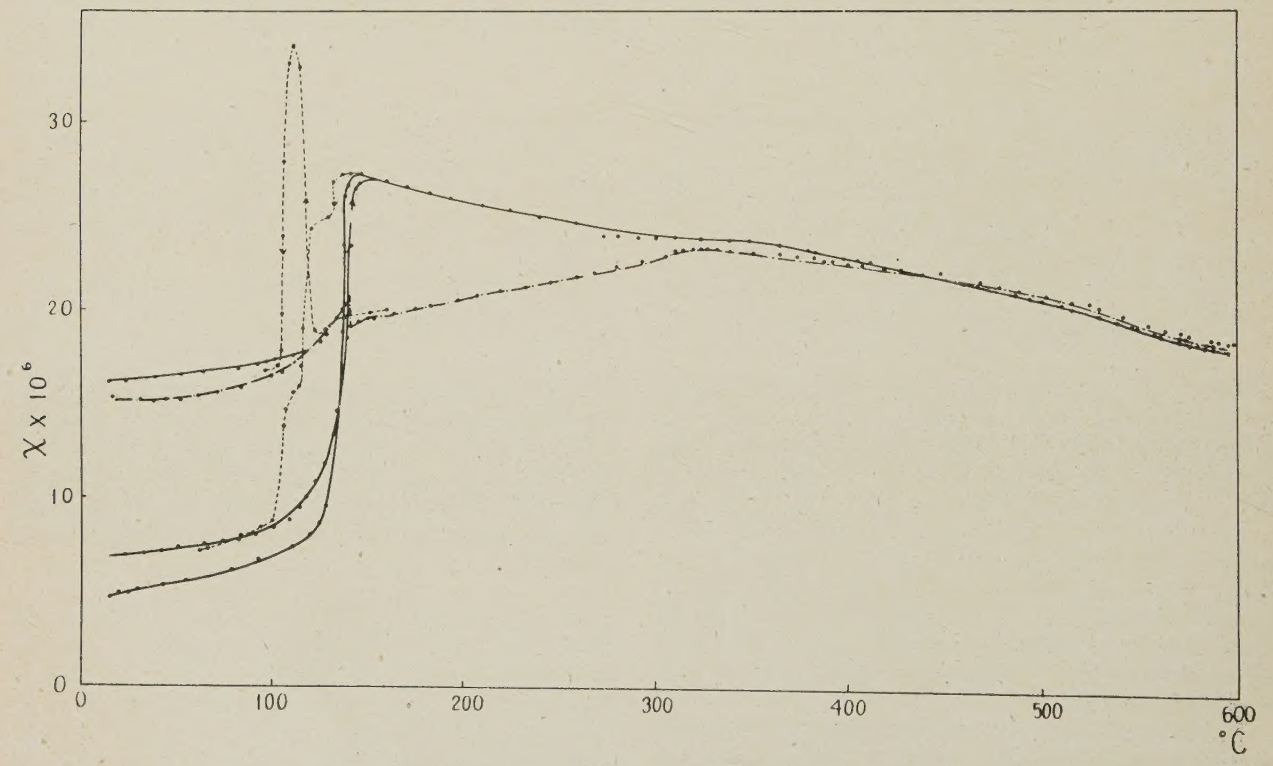


FIG. 2. — The mass susceptibilities of FeS on heating and cooling.

Before going over to the interpretation of the above results, I might add two experiments. Ueda [9] observed by X-rays the variation of the lengths of the c- and a-axes of $Fe_{1-x}S$ with varying temperature. An abrupt change of the c-axis is seen in Fig. 3. Hirahara also observed the change of the c-axis by a dilatometric method. He observed further that the expansion of the c-axis on

cooling occurred at a temperature somewhat lower than the α-point at heating — all the measurements refer to heating unless otherwise stated.

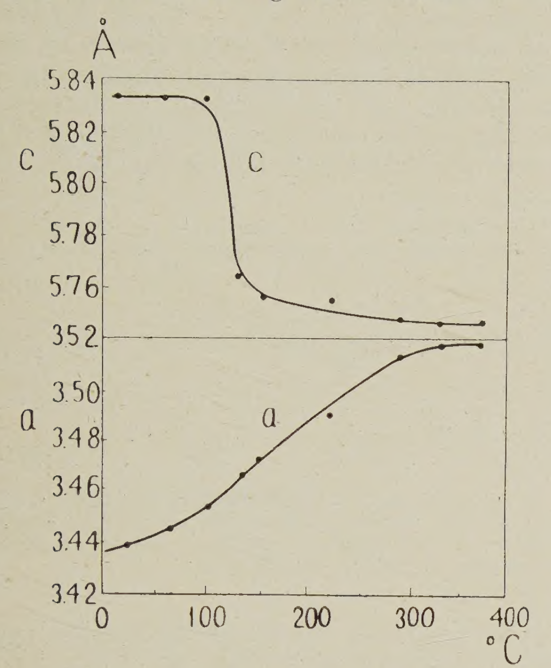


Fig. 3. — Variations of the lattice constants of $FeS_{1.01}$.

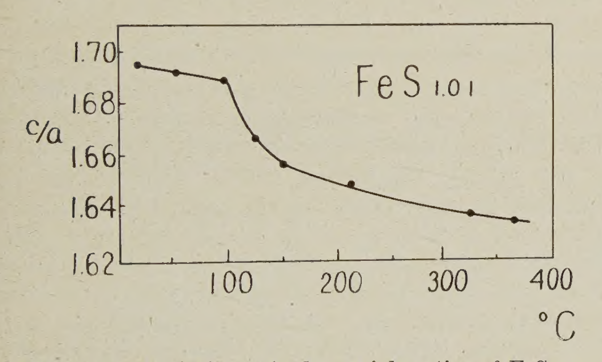


Fig. 4. — Variation of the axial ratio of $FeS_{1.01}$.

In this recent experiment he observed an anomalous hysteresis effect in the susceptibility on heating and cooling as shown in Fig. 2. It will further be noted in connection with Ueda's experiment that a value 1.66 of the axial ratio c/a appears to play a certain role in the magnetism of pyrrhotite : in the measurements at room temperature samples with axial ratio grater than 1.66, corresponding to suphur concentration greater than 52 %, are antiferro, while samples with axial ratio less than 1.66, corresponding to sulphur concentration less than 52 %, are ferro ; also in Fig. 4 the axial ratio passes through 1.66 at the α-point. However, the axial ratio corresponding to the close-packed hexagonal structure is 1.63.

The mechanism underlying the facts observed for the stoichiometric FeS may be as follows. Between T_N and T_α the spins may lie in the c-plane and below T_α they may point along the c-axis. Then, between T_N and T_α, χ_c will be the usual perpendicular susceptibility which is independent of temperature, and the actually observed variation with temperature may be attributed to the variation of the g-factor, which is expected from the more specific model to be mentioned below. The fact that χ_a is isotropic in the c-plane suggests that there exist random antiferromagnetic domains and that χ_a is $(\chi_{//} + \chi_\perp)/2$ which decreases with decreasing temperature. Below T_α, χ_c will be $\chi_{//}$ and χ_a will be $\chi_\perp$. The observed sudden decreases of these susceptibilities may be attributed to the sudden expansion of the c-axis and the consequent changes (increases) of the exchange constants.

A more specific model could be the following : the triply degenerate orbital state of $Fe^{++}(3d)^5(3d\varepsilon)$ in the cubic crystalline electric field is split into two in such a way that the ground state is singlet above T_α and doublet below, the singlet-doublet separation varying with temperature and eventually vanishing at a certain value of c/a (say, 1.66) which is realized in the neighbourhood of T_α. This singlet-doublet separation should be a function of c and a, principally of c/a, and should behave qualitatively so if c/a increases with decreasing temperature, although its vanishing at T_α cannot easily de deduced from theory. Anyway, the change of the anisotropy energy at T_α is accounted for by this model, supposing (as is legitimate) that the anisotropy energy arises mainly from the crystalline field and spin-orbit coupling. Furthermore, the anomalous change of c/a can be accounted for by the same model : in the singlet state the 3d ε electron cloud is more dense in the c-direction and thus it repels the surrounding sulphur ions sideways, while in the doublet state it is less dense in that direction and so repels the sulphur ions along the c-axis. At present we know little about the nature of the (super-) exchange interactions operating among the ferrous ions in FeS, but they surely are functions of atomic distances and depend on the form of the electron cloud. Such dependences may account for the changes of $\chi_{//}$ and $\chi_\perp$ at T_α. The anomalous behaviours of the susceptibilities on cooling (*Fig.* 2) can be understood on the same basis if one assumes that just below T_α change of the anisotropy energy takes place but expansion of the c-axis is delayed by several degrees for some reason.

(3) Iron selenide. — Hirakawa and Okazaki at Kyushu University are studying the magnetic properties and crystalline structure of $Fe_{1-x}Se$, particularly Fe_7Se_8 and Fe_3Se_4, with single crystals which they prepared. The stoichiometric com-

pound in this case cannot be obtained [10]. Here I shall confine myself to Fe_7Se_8. The crystalline structure of it which they previously reported [11] is very similar to that found by Bertaut [7] for Fe_7Se_8 but the unit c-axis of the superstructure is three times the unit c-axis of the original NiAs structure, while Bertaut's structure has that four times. In recent measurements Hirakawa and Okazaki observed the Bertaut type structure, too. Fig. 5 gives a basal plane which contains Fe ions and vacancies in a regular way. Such a plane and a plane consisting of Fe ions only are alternately piled up in both the structures ; in going to the next plane having vacancies, the vacancies are shifted as shown by arrows in Fig. 5, and when

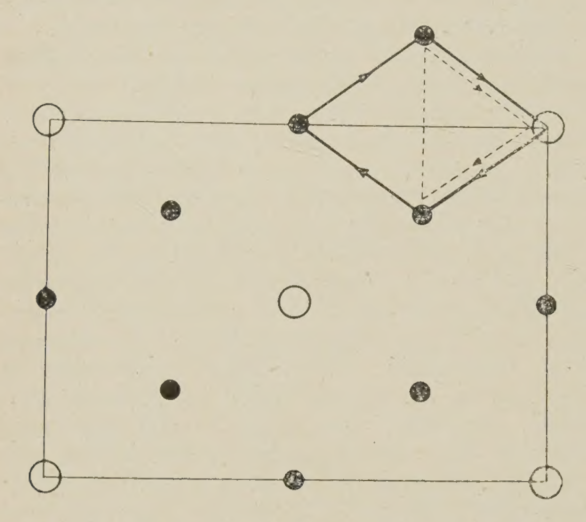


Fig. 5. — The basal plane of Fe_7Se_8 ; the rectangle shows the unit cell, black and white circles representing Fe atoms and Fe vacancies. Arrows indicate how the vacancies are displaced in going to the successive planes of the same kind.

the successive shifts terminate after three steps, the structure is that reported earlier, while when they terminate after four steps, the structure is that given by Bertaut. Hirakawa and Okazaki found that these two structures are stable in different temperature ranges :

Structure with $C = 4c$

mono-(or tri-)clinic, stable below 317 ± 3 °C.

Structure with $C = 3c$

hexagonal, stable between 317° and 375 ± 3 °C.

The transition temperature of 317 °C is not definite, depending on the materials from which the sample is made, and in some cases the structure with $4c$ cannot be obtained. Above 375 °C the vacancies are distributed at random. The hexagonal and random structures can be quenched to room temperature, but the quenched random structure changes to the hexagonal structure in one or two hours.

The magnetic properties observed by torque measurements are as follows : — The crystal of the hexagonal structure, obtained by quenching from 317 ~ 375 °C is magnetized perpendicularly to the c-axis above — 150 °C, showing no measurable anisotropy within the c-plane, but below — 150 °C it is magnetized parallel to the c-axis (*Fig.* 6). On

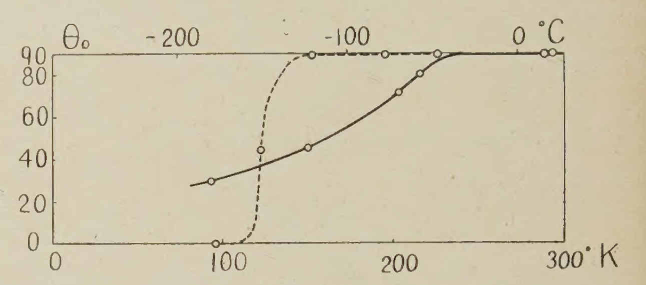


Fig. 6. — Variation with temperature of the angle between the easy axis of magnetization and the c-axis. Broken curve : quenched samples, hexagonal ; full curve : annealed samples, monoclinic (or triclinic).

the other hand, the crystal of the Bertaut type structure (probably monoclinic, the c-axis being tilted a little), which can be obtained by slow cooling, shows a strong six-fold anisotropy in the c-plane over the whole range of temperature covered by the experiment (above liquid air temperature), the easy axis of magnetization being $[10\bar{1}0]$ or its equivalent. A strange fact found is that the axis of easy magnetization turns towards the c-axis in the plane containing $[10\bar{1}0]$ and c-axis in a gradual manner when the temperature is lowered below — 130 °C (*Fig.* 6), as already reported [12]. The six-fold anisotropy within the c-plane seems to be the consequence of twinning structure in which the monoclinic axes are distributed in a six-fold manner, each crystalline domain having its own unique easy axis of magnetization. Some magnetic domain patterns have been photographed and indicated such a structure.

The Curie point was observed at 150 °C and the saturation magnetization was measured against temperature. When the latter was extrapolated to absolute zero, a value of 70 gauss, or 3.8 Bohr magnetons per $2Fe_7Se_8$, was obtained for both the structures. If all the ferric ions are on the planes with vacancies, one would obtain 4 Bohr magneton per $2Fe_7Se_8$, assuming antiparallel spins on alternate layers. It is noted that in the case of pyrrhotite a value of 5.5 Bohr magnetons per $2Fe_7S_8$ is reported.

(4) Ferrite-chromite series. — Studies on ferrites and related compounds are being carried out in Japan in various laboratories, but only one

of them will be reported here. Miyahara at Hokkaido University previously described the properties of the Cu ferrite-chromite series [13] :

$$(Cu_xFe_{1-x})\ [Cu_{1-x}Fe_{1+x-t}Cr_t]\ O_4,$$

where ( ) and [ ] refer to the tetrahedral and octahedral sites, respectively, and it is assumed that the Cr ions are on the octahedral sites. The copper concentration on the tetrahedral sites, x, was measured by X-rays. For samples quenched from 900 °C, x varied from 0.18 to 0.9 when t was varied from 0 to 2, and for slowly cooled samples x varied from 0.05 to 0.9. Thus the spinel type structure of Cu ferrite-chromite is inverse on the ferrite side and normal on the chromite side. This

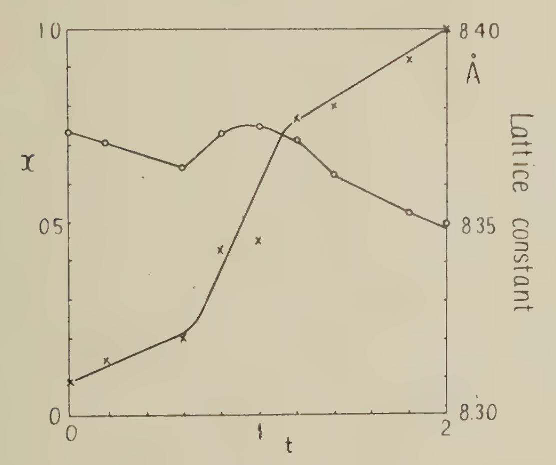


Fig. 7. — Lattice constant (white circles) and concentration of Mg on tetrahedral sites (crosses) of Mg ferrite-chromite as functions of Cr concentration.

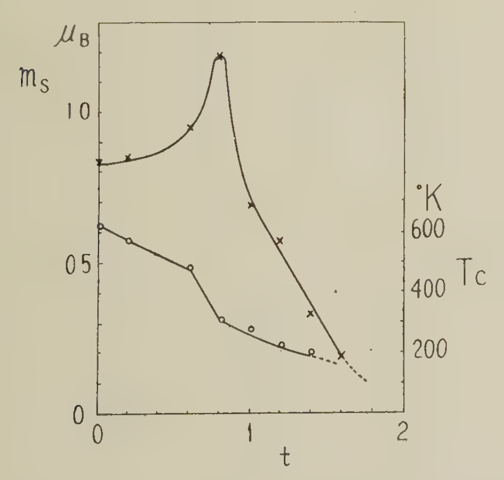


Fig. 8. — Saturation magnetization (crosses) and Curie temperature (white circles) of Mg ferrite-chromite as functions of Cr concentration.

is also the case with other ferrite-chromite series to be cited below. The tetragonal deformation characteristic of the Cu ferrite diminishingly persisted up to $t = 0.4$ in slowly cooled samples, then disappeared, and reappeared with the opposite sign beyond $t = 1.4$ (tetragonal *expansion* on the ferrite side and tetragonal *contraction* on the chromite side). These tetragonalities disappeared above 400 °C. The Curie temperature varied linearly with t. The saturation magnetization extrapolated to absolute zero decreased with increasing t, first slowly and then more rapidly. Néel's theory of ferrimagnetism applied directly to this series would predict a quite different variation of the saturation magnetization.

More recently he extended his study to the Ni, Co and Mg ferrite-chromite series. The results obtained for the Mg series are reproduced in Fig. 7 and Fig. 8. The structure is inverse for $t < 0.6$, normal for $1.2 < t$, and a gradual transition occurs in the intermediate region. The saturation magnetization increases approximately as Néel's theory predicts in the inverse region but decreases in the normal region towards the antiferromagnetic Mg-chromite. In the Ni and Co series observations were made on the variations of the lattice constant and saturation magnetization. The variation of the lattice constant in the Ni series indicated that the inverse type persisted up to $t \sim 1.0$, in which region the monotonically decreasing saturation magnetization approximately followed Néel's theory, but beyond $t \sim 1.0$ the structure changed gradually to normal. In the Co series, a gradual change to the normal type below $t \sim 0.4$ and persistence of the normal type beyond it were observed but the monotically decreasing saturation magnetization, similar to that in the Ni series, did not obey Néel's theory. At the moment no definite conclusion can be drawn for the spin arrangement in these ferrite-chromite series, but a certain antiparallel spin arrangement on the octahedral sites must arise as Cr concentration increases.

(5) The hematite-ilmenite series, $x FeTiO_3 . (1 - x) Fe_2O_3$. — As known well, alpha hematite is an antiferromagnetic crystal showing a weak *parasitic* ferromagnetism. Its structure is such that the nearly even honey-comb net planes of ferric ions are imbedded in a nearly close-packed hexagonal stacking of oxygen ions, the ferric ions being accomodated in the positions octahedrally surrounded by the oxygen ions ; the ferric spins point one way on one honey-comb net plane and the other way on the next plane, pointing perpendicularly to the c-axis above — 15 °C and parallel below it. Ilmenite, $FeTiO_3$, has a similar crystalline structure but layers of Fe and Ti alternate along the c-direction. The spins of Fe point parallel to the c-axis and form an antiferromagnetic layer structure according to neutron diffraction measurements [14], and the Néel point is at 68 °K [15].

The study of the solid solutions of hematite and

ilmenite has been undertaken by Ishikawa and Akimoto [16] at Tokyo University and by Kawai and Kume at Kyoto University. The former authors prepared artificial samples over the whole

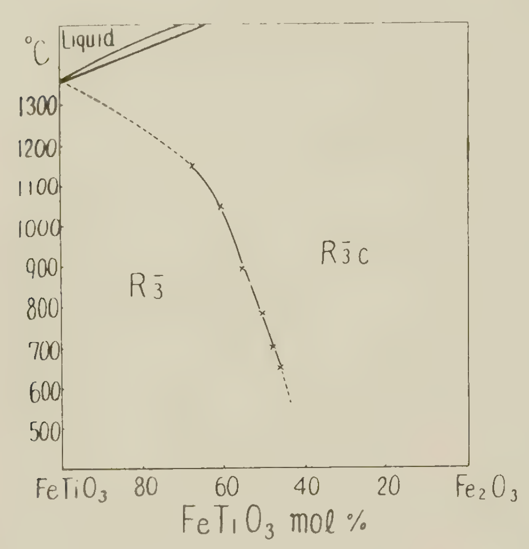


Fig. 9. — Transition temperature (crosses) of the order-disorder arrangement of Fe and Ti in ilmenite-hematite series.

concentration range and the samples were quenched from 1 200 °C after having been left at this temperature for more than 12 hours or only for six hours ; the samples obtained by the latter treatment, when re-annealed properly, showed nearly the same characteristic as the samples obtained by the former treatment. The latter authors used natural samples with $x \geqq 1/2$ and artificial samples with $x < 1/2$; the natural samples are believed to have been produced under a high pressure and at low temperatures. The results obtained by these two pairs of authors are somewhat contradictory.

Ishikawa and Akimoto observed that the unit cell volume changes linearly with hematite (or ilmenite) concentration, while Kawai and Kume found a certain deviation from linearity. They both found that the hematite-rich samples ($x < 1/2$) are weakly ferromagnetic and theilmenite-rich samples ($x > 1/2$) strongly ferromagnetic. I and A observed that the saturation magnetization extrapolated to absolute zero of the ilmenite-rich samples shows a maximum at about $x = 3/4$, the maximum value being about 2.5 Bohr magnetons per mole (for well annealed samples) and falls on both sides, while K and K observed the same quantity to follow approximately

$$4\ \mu_B\, x - 5\ \mu_B . 2(1 - x),$$

which varies linearly with x and vanishes at $x = 10/14$. This law is, however, dubious as the authors refer only to a few different concentrations, and it is not improbable that the saturation magnetization of the natural samples does not vanish between $x = 1$ and $x = 1/2$. The main

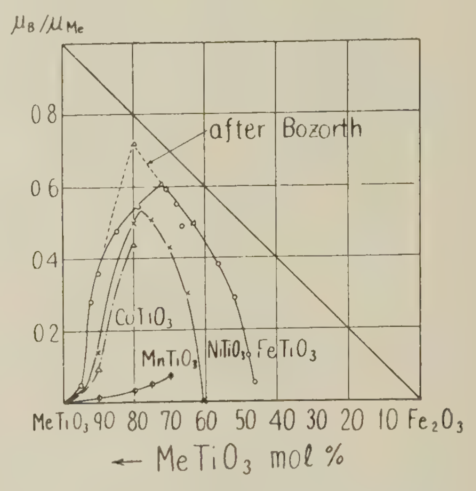


Fig. 10. — Saturation magnetization per molecule of various series. μ_{Me} is the magnetic moment of the corresponding metal.

difference between the artificial samples and the natural samples seems to lie in that the latter show higher values of the saturation magnetization on the ilmenite side. In adding hematite to ilmenite, a fraction of Ti^{4+} (valency 4 being assumed in accordance with no spin moment, as neutron diffraction experiment indicates) is replaced by Fe^{3+} and the same fraction of Fe^{2+} by Fe^{3+}. If the titanium ions and ferrous ions are on alternate layers and the ferric ions on both layers, and if furthermore the spins of all these ions form the antiferromagnetically arranged ferromagnetic layers, the saturation moment would result only from the ferrous ions and it would be $4\mu_B$ for the pure ilmenite and would decrease linearly with the hematite concentration, vanishing at the pure hematite. A partial disorder of the titanium ions may be possible in the artificial samples when the concentration of ilmenite is large, and this might account for the decreasing saturation magnetization of the artificial samples towards the ilmenite side.

I and A found that the Curie temperature of the quenched samples varied linearly with x over the whole range of the latter, from 950 °K at $x = 0$ to 55 °K at $x = 1$; the pure ilmenite was found to be antiferromagnetic with a Néel point at 55 °K. On the other hand, I and A with well-annealed samples and K and K with natural and artificial samples observed that the Curie point falls to the ilmenite side but not linearly (see Fig. 11) ; K and K further found a Néel point-like anomaly above the Curie point (*Figs.* 11, 12 and 13). They observed a change in electrical conductivity at the latter

temperature, and when this temperature was extrapolated to $x = 1$ a value of 70 °K was obtained, which is close to the Néel point of ilmenite, 68 °K, observed by Bizette and Tsaï [15]. The existence of the Néel point in homogeneous samples is hard to believe, however.

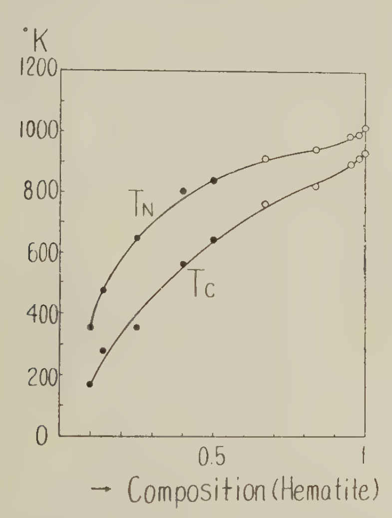


FIG. 11. — Curie temperature and Néel temperature of the ilmenite-hematite series ; black circles : natural samples white circles : artificial samples (Kawai and Kame).

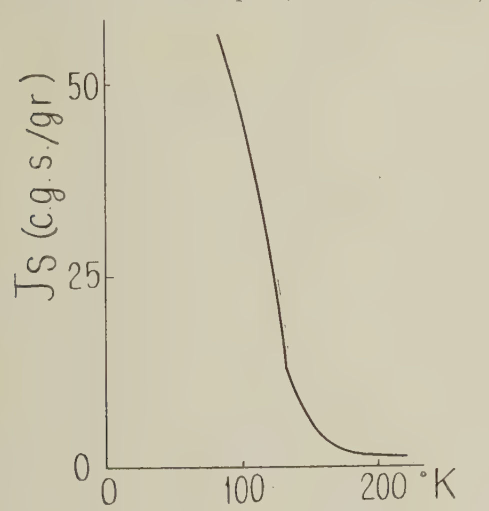


FIG. 12. — Saturation magnetization versus temperature of an ilmenite-hematite solid solution.

An illuminating experiment done by I and A is the observation of the transition temperature of the order-disorder of Ti and Fe (*Fig.* 9). It falls towards the hematite side, so that the samples on the hematite side obtained artificially would have more or less random distribution of all the cations. In natural samples the distribution may be more ordered. Such a difference may account at least for a part of the different results.

I and A extended their study to the series of $x\mathrm{MTiO_3}.(1 - x)\mathrm{Fe_2O_3}$ with M = Ni, Co, Mn and Mg. In all these series, solid solutions cannot be formed in a certain range of mixing ratio which includes 1 : 1. The solid solutions on the ilmenite side have a $R\bar{3}$ structure and are ferromagnetic at

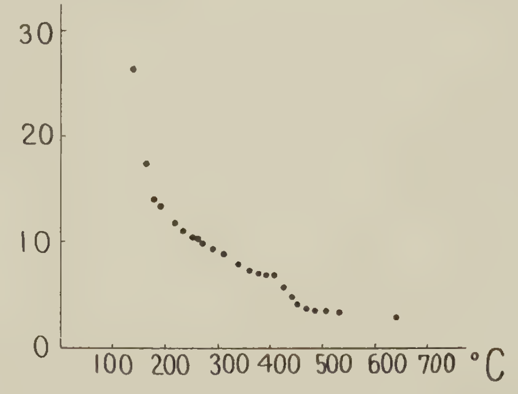


FIG. 13. — Magnetic moment under a certain magnetic-field of an ilmenite-hematite sample.

low temperetures, except for M = Mg, and the saturation magnetization in the three series M = Fe, Ni, Co behaves similarly with varying mixing ratio. The magnetization in the Mn series is small and appears to indicate that the spin superstructure of the antiferromagnetic $\mathrm{MnTiO_3}$ is different. The hematite side has a $R\bar{3}c$ structure and is always parasitically ferro whose intensity is independent of the kind of M. The essential part of these experimental results is shown in Fig. 10.

(6) OTHER INVESTIGATIONS. — An extensive study of the 1 : 1 and 2 : 1 compounds of the iron group elements with O, S, Se, Te, Sb, As and P is being done by the group headed by Prof. Hirone at Tohoku University, which I expect will be reported by Hirone himself. Dr. Iida at Tokyo University has been engaged in the field cooling effect of Co-ferrite diluted in magnetite [17], and he believes that a certain directional configuration of cation vacancies and Co ions is set up by field cooling and it introduces an additional anisotropy energy. He recently looked for the effect of V^{3+} but negative result was obtained. He started the study of the Ni^{2+} — Fe^{3+} — M — O series with M = alkali metals, alkaline earth metals and several polyvalent metals.

III. **Theoretical studies.** — (1) THE MONOXIDES OF Fe AND Co. — Among the monoxides of Mn, Fe, Co and Ni, FeO and CoO are peculiar in their magnetic properties and crystalline deformations below the Néel point. While in MnO and NiO the spin direction appears to be in one of the (111) planes and the corresponding [111] axis contracts by $\sim 10^{-3}$ below the Néel point, the spins in FeO align along the [111] axis and an *expansion* of

about 1 % occurs along this axis, and the spins in CoO appear to align along one of the [100] axis and this axis *contracts* by about 1 %. Kanamori [18] at Osaka University explained these peculiarities by considering the orbital moments of Fe^{++} and Co^{++} which partly remain in the cubic crystalline electric field. The orbital state of Fe^{++} in the cubic crystalline field is triply degenerate corresponding to the three wave functions, of the forms yz, zx and xy, of the extra one dε electron. That of Co^{++} is also triply degenerate corresponding to the same wave function of one dε hole (approximately). The spin-orbit coupling energy makes the spin and orbital moments align parallel. The resulting form of the cloud of the extra electron or hole, which is flat perpendicularly to the direction of the spin, deforms the crystal in the observed way. The anisotropy energy, which determines the direction of the spins was shown to arise mainly from two origins : the interaction between spin and deformation, and the interaction between neighbouring spins through the electric interaction between their non-spherical charge distribution, both combined with the spin-orbit interaction. The former dominates in CoO and orients the spins along one the cubic axes, and the latter dominates in FeO orienting the spins along one of the cube diagonals. In FeO the rhombohedral spin arrangement adds another anisotropy energy which makes the unique rhombohedral [111] axis the easy axis of magnetizat on. In CoO, the same kind of anisotropy energy tilts the axis of magnetization a little from the cubic axis, away from the rhombohedral axis. The interpretation of the neutron diffraction line intensities of CoO in terms of this picture was underkaten by Nagamiya and Motizuki [19]. They predict that the angle of deviation is about 10°.

Spin waves in CoO are being studied by Tachiki (Osaka University) and by Kitano (University of Osaka Prefecture). The existence of the residual orbital moment makes the treatment intricate but interesting theoretically. Tachiki roughly estimated the antiferromagnetic resonance wave lengths in CoO to be 40 and 20 microns, which do not significantly vary with the applied magnetic field. The corresponding experiment is being planned by Uchida and Kondoh.

(2) $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ and $MnBr_2$. — In all these hexagonal layer crystals, spins on one cation layer point parallel and spins on the adjacent layer antiparallel, according to neutron diffraction studies. The crystal structure of the three chlorides (and also of $MnCl_2$) can be derived from the NaCl structure by removing alternate (111) layers of cation, and that of $MnBr_2$ from the NiAs structure by removing alternate (0001) layers of cation. Within the same layer a strong ferromagnetic coupling seems to operate, except for the Mn halides, and a weak antiferro coupling between adjacent layers. Kanamori theoretically considered the intra-layer superexchange coupling (and several other types of superexchange mechanisms applicable to other compounds) and furthermore studied the anisotropy energies and metamagnetic behaviours of these halides. His treatment of the superexchange mechanism will be given first.

(2a) *Intra-layer superexchange mechanism.* — Each cation in these halides is surrounded octahedrally by halogen ions, so the cation finds itself in a cubic crystalline field with an additional small trigonal field. The three principal axes of the octahedron will be taken as x, y, z-axes. The trigonal field is along [111]. Now, two superexchange mechanisms are conceivable. One is such that one outer p electron of Cl^-(or Br^-) in orbit p_x (wave function proportional to x) is transferred to the d orbit of the cation which neighbours the Cl^- (or Br^-) in the x-direction, another outer p electron in orbit p_y is simultaneously transferred to another cation neighbouring in the y-direction, and the two unpaired electrons left on the anion couple each other to align their spins parallel, since p_x and p_y have orthogonal wave functions and so the exchange integral between them is positive. This superexchange coupling gives rise to ferromagnetic coupling. The second mechanism, which is probably more important, is similar to that proposed by Anderson [20]. Only one p electron, say in orbit p_x, is transferred at a time and the spin of the unpaired electron left on the anion couples with the spin of the other cation by the ordinary exchange interaction. This mechanism gives either ferro or antiferro coupling depending on the sign of the latter exchange integral. In Ni^{++}, there are two unpaired dγ electrons, with wave functions of the forms

$$3z^2 - r^2 \quad \text{and} \quad x^2 - y^2,$$

and since these wave functions are orthogonal to the p_x wave function, owing to different symmetries, the exchange integral is positive, hence the coupling is ferro. In Co^{++}, there is another unpaired d electron in dε orbit, and since one of the three dε wave functions, xy, which mostly overlaps with the p_x function, is non-orthogonal to the latter, the dε electron contributes a negative exchange integral. Going over to Fe^{++} and Mn^{++}, the negative contribution from the dε electrons will increase. Therefore the Néel point will lower in this order. Table 2 gives some data of these halides.

TABLE 2

Compound	$NiCl_2$	$CoCl_2$	$FeCl_2$	$MnBr_2$	$MnCl_2$
T_N(°K)	50	25	23,5	2,16	~ 2
Θ in $\chi = C/(T - \Theta)$	68	38	48	— 4,66	— 3,3
Spin axis	$\perp c$	$\perp c$	$\parallel c$	$\perp c$	?

The anomalous behaviour of $FeCl_2$ is to be expected, as is discussed below. The ferromagnetism of $CrCl_3$ is understood by a similar argument as above.

(2b) *The magnetic properties, particularly of $FeCl_2$*. — The orbital state of the extra one dε electron of Fe^{++}, which is triply degenerate in the cubic field, is split into two by the additional trigonal field. The corresponding wave functions are

$$yz + zx + xy \quad \text{for singlet}$$

and

$$yz + \epsilon^{\mp 2\pi i/3}\, zx + \epsilon^{\pm 2\pi i/3}\, xy \quad \text{for doublet}$$

where the trigonal axis is [111] and mixing of the dγ orbitals is neglected. For the singlet the expectation value of the component of orbital angular momentum along the trigonal axis is zero and for the doublet it is either + 1 or — 1 in units of $\hbar$. The spin couples strongly with the orbital moment in the doublet and the spin and orbital magnetic moments point parallel in the lowest spin-orbit state. So, if the doublet lies lower than the singlet, the magnetization axis is parallel to the c-axis and it will be very difficult to turn it aside. Therefore, the susceptibilities parallel and perpendicular to the c-axis would be much different. Kanamori inferred, by analysing the susceptibility above the Néel point, that the first excited spin-orbit state is separated from the ground spin-orbit state by $\sim kT_{\text{room temp.}}$. It appears that the doublet-singlet separation is several times larger than this. The calculation of the trigonal field was also undertaken, but is was found that the polarization of the chlorine ions critically affects the results and so no definite conclusion was obtained.

The above model for $FeCl_2$ has two consequences : the coupled spin and orbital moments can point either up or down along the c-axis, not sideways, so that the statistical assembly is just what is called the Ising model, for which one expects a higher Néel point than for a system of isotropic spins if the exchange integral is the same ; another consequence is that the antiferromagnetic layers become ferromagnetic when the component of applied field along the c-axis exceeds a certain value (about 10 000 Oe) and that this occurs without any deviation of the sublattice magnetizations from the c-axis. The reason for it is that the external field overcomes the weak inter-layer coupling, as already suggested by Néel [21].

In the case of $CoCl_2$, there are, roughly speaking, two unpaired dε electrons, or, one dε hole in Co^{++}. Therefore the singlet lies lower. In this case the second order perturbation energy of $\lambda \boldsymbol{L}.\boldsymbol{S}$ will make the *c*-plane the easy plane of magnetization, the upper doublet contributing a small component of $\boldsymbol{L}$ in the *c*-plane. Also in $NiCl_2$, in which case the ground orbital state of Ni^{++} in the cubic crystalline field is a singlet, the second order perturbation of $\lambda \boldsymbol{L}.\boldsymbol{S}$, as well as the magnetic dipolar coupling, will stabilize the magnetization in the c-plane. When a high field is applied in the c-plane in the case of these chlorides, the antiparallel spins will turn continuously with increasing field strength and they will finally coincide.

$MnBr_2$ is being studied by Nagamiya and Suzuki. The dipolar energy is not at allnegligible compared with kT_N in this substance ; assuming that the spins in each layer all are parallel (which is not true according to a recent neutron diffraction experiment), the dipolar energy associated with turning over a spin in the ordered antiferromagnetic arrangement is calculated to be 1.1 cm⁻¹ and the corresponding energy in the Weiss field approximation is $3SkT_N/(S + 1) = 3.2\ \text{cm}^{-1}$ for $S = 5/2$ using the observed Néel temperature. The dipolar anisotropy energy constant is 1.6 cm^{-1} per ion. The antiferromagnetic resonance is also studied.

Metamagnetic behaviours of antiferromagnetic bodies in high magnetic fields have been studied by various authors, notably by Gorter et al. [22]. Essentially the same, but a little more detailed, theoretical study was done by Kanamori, Motizuki and Yosida [23] prior to Gorter et al., but the content was not published in an European language. Motizuki recently extended her study to the interesting metamagnetism of chrome methyl amine alum ($CrCH_3NH_3(SO_4)_2, 12H_2O$) which has a very low Néel temperature of $\sim$ 0.02 °K. The details will be published in *Journ. Phys. Soc. Japan*, together with some points contained in her previous publication with Kanamori and Yosida.

(3) Crystals of the rutile type. — Many studies have been done on MnF_2, mostly in U. S. A., and we now know in detail the state of the ions in this substance. However, other crystals of the rutile type remain more or less obscure.

Yoshimori (University of Osaka Prefecture) studied possible spin superstructures in the rutile type crystal. Depending on the relative magnitudes of the three exchange integrals, J_1, J_2, J_3, where J_1 is the exchange integral between a corner cation and a neighbouring body-centre cation, J_2 that between corner cations neighbouring along the c-axis and J_3 that between those neighbouring along the a-axis, there appear three types of the spin superstructure. One is the MnF_2 type structure, in which the corner cations and body-centre cations point antiparallel, the second is the structure proposed by Bizette [24], Yosida [25] and Erickson [26] for MnO_2 which consists of uncorrelated antiferromagnetic simple tetragonal sublattices of corner atoms only and body-centre atoms

only, and the third is a new type in which positive spins on the corner sites and negative spins on the body-sites are spiralled along the c-axis. The stability boundaries are shown in Fig. 14 assuming

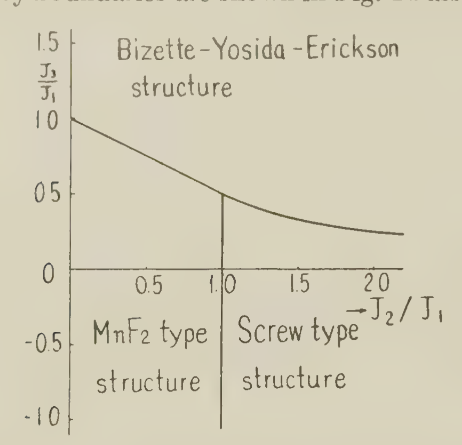


Fig. 14. — Stability boundaries of three kinds of superstructure in the rutile type crystal.

that all the exchange interactions act in antiferromagnetic way. The pitch of the screw varies continuously depending on the value of J_2/J_1, even if there exists anisotropy energy ; the boundary at $J_2/J_1 = 1$, near which the pitch tends to infinity, is shifted in MnO_2 to 1.19 if dipolar interactions are taken into consideration and the pitch corresponding to the new boundary is about 5*c* ; between $J_2/J_1 = 1.19$ and 1.56 the spins spiral in a plane which contains the c-axis, and beyond 1.56 they are parallel to the c-plane and spiral about the c-axis, again taking dipolar interactions only into account. A screw structure of pitch 3.5c, which occurs at $J_2/J_1 = 1.60$, seems to account for the neutron diffraction lines by MnO_2 supplied privately by Dr. Erickson. The reciprocal lattice points are each split into two and displaced by plus and minus wave vectors of the spiral. A spin wave treatment has also been applied.

In conclusion, the writer would like to summarize a contribution by Toshima and Nakamura (Kyushu University) to the theory of CoF_2. Previously, Nakamura and Taketa [27] analyzed the experimental data given by Stout and came to the conclusion that the lowest Kramers doublet of Co^{++} in this crystal is separated from the next doublet by 130 *k*. Stout and Catalano [28] measured the specific heat and found that the separation must be twice as large. Further experimental data have accumulated : Tinkham [29] measured the paramagnetic resonance of Co^{++} diluted in ZnF_2, and Shulman and Jaccarino [30] as well as Baker and Hayes [31] measured the fluorine nuclear magnetic resonance. Toshima and Nakamura examined how far the previous theory accounts for the new data and in what way it is to be modified. First, the *g*-factor of the lowest Kramers doublet predicted by the previous theory is compared with that observed by Tinkham :

	Nakamura-Taketa	Tinkham
g_x	1.92	(2.6)
g_y	6.24	6.05 ± 0.01
g_z	3.85	4.1 ± 0.1

Here the value in ( ) was estimated by Tinkham on the basis of the crystalline field theory and Abragam and Pryce's hyperfine structure theory ; the *x*, *y*, *z* axes are taken so that the *z*-axis coincides with the c-axis, the *x*-axis is along the line connecting the given Co ion to one of the two F ions neighbouring on opposite sides in the [110] or [1$\bar{1}$0] direction, and the *y*-axis perpendicular to the both. Next, for the hyperfine coupling constant of F nucleus the spin part of the above *g*-factor must be considered, since the main part of that coupling arises from the s-electron hole produced in the F atom and the spin of this hole is a part of the Co spin. Such spin part was calculated and it was found that the ratio g_y (spin)/g_z (spin) was 4.76/3.11 = 1.53, which is in close agreement with the observed ratio of the hyperfine coupling constants $A_y/A_z = 1.52$, indicating that the hyperfine coupling in F is isotropic. Tinkham himself also estimated this ratio and found it to be 4.42/3.25 = 1.36. However, the assumption of isotropic coupling may not strictly apply. Toshima and Nakamura further considered the paramagnetic shift in F nuclear resonance. This shift is proportional to the thermal average value of the spin angular momentum of Co^{++} in the direction of the applied field and depends on temperature through thermal excitation to the next Kramers doublet and thermal motion of the spin. Toshima and Nakamura modified the previous theory by assuming the doublet-doublet separation to be 240 *k*, in conformity with Stout and Catalanlo's observation, and showed that both the paramagnetic shift and the susceptibility plotted against temperature could well be represented by their theory.

The writer thanks all those Japanese colleagues whom he quoted in the text and who kindly supplied their recent data, particularly Profs. Uchida, Hirahara, Miyahara, and Drs. Hirakawa, Nakamura, Ishikawa and Kawai. He also appreciates illuminating discussions with Dr. Kanamori.

REFERENCES

[1] Néel (L.), *Ann. Physique.* (12), 1948, **3**, 137.
[2] Shull (C. G.), Strauser (W. A.) and Wollan (E. Q.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 333.
[3] Roth (W. L.), Annual Meeting. *Amer. Cryst. Assoc.*, June, 1956, and private communication.
[4] Rooksby (H. P.), *Nature*, 1943, **152**, 304 ; *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 226. Tombs (N. C.) and Rooksby (H. P.),

Nature, 1950, **165**, 442 ; 1951, **167**, 364. GREENWALD (S.) and SMART (J. S.), *Nature*, 1950, **166**, 523. GREENWALD (S.), *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 396.
[5] SHIMOMURA (Y.) and NISHIYAMA (Z.), *Mem. Inst. Sc. Industr. Res. Osaka Univ.*, 1948, **6**, 30 ; *J. Jap. Inst. of Metals*, 1949, **13**, 2 (in Japanese) ; SHIMOMURA (Y.), *J. Jap. Inst. of Metals*, 1953, **17**, 421 (in Japanese).
[6] KAMIGAICHI (T.), HIHARA (T.), TAZAKI (H.) and HIRAHARA (E.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 606 ; 1956, **11**, 1123. HIHARA (T.), MURAKAMI (M.) and HIRAHARA (E.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, **12**, 743.
[7] BERTAUT (E. F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 1295 ; *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 557.
[8] HIRONE (T.), MAEDA (S.), CHIBA (S.) and TSUYA (N.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 500. HIRONE (T.), MAEDA (S.) and TSUYA (N.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 503.
[9] UEDA (R.), ICHIKAWA (T.) and MITSUI (T.), *Busserion Kenkyu*, 1950, **33**, 55 (in Japanese).
[10] HIRONE (T.) and CHIBA (S.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 666.
[11] OKAZAKI (A.) and HIRAKAWA (K.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 930.
[12] HIRAKAWA (K.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, **12**, 929.
[13] MIYAHARA (S.) and OHNISHI (H.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **12**, 1296.
[14] SHIRANE (G.), private communication.
[15] BIZETTE (H.) and TSAI (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2124.
[16] ISHIKAWA (Y.) and AKIMOTO (S.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, **12**, 1083.
[17] IIDA (S.), SEKIZAWA (H.) and AIYAMA (Y.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1958, **13**, 58.
[18] KANAMORI (J.), *Prog. Theor. Phys.*, 1956, **17**, 177, 197.
[19] NAGAMIYA (T.) and MOTIZUKI (K.), *Rev. Mod. Physics*, 1958, **30**, 89.
[28] ANDERSON (P. W.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 350.
[21] NÉEL (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1549.
[22] GORTER (C. J.) and VAN PESKI-TINBERGEN (T.), *Physica*, 1956, **22**, 273.
[23] KANAMORI (J.), MOTIZUKI (K.) and YOSIDA (K.), *Busseiron Kenkyu*, 1953, **63**, 28 (in Japanese).
[24] BIZETTE (H.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 159.
[25] YOSIDA (K.), *Prog. Theor. Phys.*, 1952, **8**, 259.
[26] ERICKSON (R. A.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 745.
[27] NAKAMURA (T.) and TAKETA (H.), *Prog. Theor. Phys.*, 1955, **13**, 129.
[28] STOUT (J. W.) and CATALANO (E.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 2013.
[29] TINKHAM (M.), *Proc. Roy. Soc.* (London), 1956, A **236**, 535, 549.
[30] JACCARINO (V.), SHULMAN (R. G.) and STOUT (J. W.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 602 ; SHULMAN (R. G.) and JACCARINO (V.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1219.
[31] BAKER (J. M.) and HAYES (W.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 603.

DISCUSSION

Mr. Jacobs. — Do the torque measurements on NiO allow an estimate of the appropriate susceptibilities so as to estimate what magnetic field would be needed to cause irreversible movement of the antiferromagnetic domain walls ?

Mr. Nagamiya. — Uchida and Kondoh applied a field up to 10 000 Oe and found some irreversible effects for some samples, but not always. The effects seem to depend on the preparation of the sample and we do not know well the determining factor.

Mr. Van Vleck. — Is the type of pyrrhotite studies by Prof. Hirahara the same as that for what gyromagnetic measurements made at Zurich some 30 years gave the surprising result $g = 0.6$? It would be very interesting to correlate the behavior with the Japanese magnetic measurements and theory. Since the result $g = 0.6$ is rather unusual I would like to ask Prof. Sucksmith whether new measurements could not be made on the gyromagnetic ratio of pyrrhotite ?

Mr. Sucksmith. — I think it would be quite easy to carry out this experiment for pyrhotites of different constitution, and investigate the relationship between the apparent g value and the constitution of pyrhotites of different intensities of magnetization. I hope someone will investigate this important point.

Mr. Casimir. — As far as I remember the Zurich experiments of Dr. Goeterier were carried out with natural crystals and I do not think that the composition was accurately analyzed ; also there were some experimental difficulties so it might will be worth while to repeat the measurements.

ELASTICITY AND ANTIFERROMAGNETISM OF METALLIC ANTIFERROMAGNETICS

By R. STREET and J. H. SMITH,
Department of Physics, The University, Sheffield, England.

Résumé. — On peut prévoir une variation du module d'Young avec la température au point de Néel sur les substances antiferromagnétiques. Nous donnons ici les résultats des mesures relatives aux alliages CuMn(γ) et aux alliages CuMn à plusieurs phases ($\alpha + \gamma$) On trouvé sur ces derniers la variation prévue due à Mn α et également une anomalie, vers 130 °K, attribuée à la présence de MnCu γ précipité. Cette dernière phase est ferromagnétique au-dessous de 130 °K. Une variation régulière avec la température du module d'Young de Pd confirme le fait qu'aux basses températures Pd ne serait pas antiferromagnétique.

Abstract. — If an antiferromagnetic is spontaneously deformed on cooling through the Néel temperature, then the application of an external stress results in a redistribution of domain vectors, e.g. they may rotate or antiferromagnetic domain walls may move. This causes an additional strain component which will be apparent as an anomalous variation of the Young's modulus with the temperature. The results of measurements of the temperature dependence of Young's modulus for antiferromagnetic γ-CuMn alloys and mixed phase ($\alpha + \gamma$) CuMn alloys are reported. The ($\alpha + \gamma$) alloys show (*a*) a Young's modulus variation of the expected form which is due to the contained α-Mn, (*b*) a Young's modulus anomaly at about 130 °K associated with the precipitated γ-CuMn (containing 40 atomic percent Mn). It is shown that the latter phase below 130 °K exhibits ferromagnetic characteristics.

A smooth temperature variation of Young's modulus has been obtained for Pd which is consistent with the assumption that Pd is not antiferromagnetic at low temperatures.

Introduction. — The dependence of Young's modulus on the state of magnetization of ferromagnetic materials has been known for many years, the phenomenon is known as the ΔE-effect. For a ferromagnetic of non-zero magnetostriction an external stress Z in general affects the distribution of the magnetization vectors, by rotating them away from preferred axes or by domain boundary movement, and the resultant rate of change of intensity of magnetization with stress $(\partial I/\partial Z)_H$ is equal to the rate of change of magnetostrictive deformation with field $(\partial \lambda/\partial H)_Z$. When an external stress is applied, in addition to the normal elastic strain of the lattice, ε, there is another component of strain, ε_m, produced by the magnetostrictive deformation accompanying the redistribution of the magnetization vectors. At magnetic saturation, the magnetization vectors are all aligned along the field direction, hence $\partial\lambda/\partial H = \partial I/\partial Z = 0$ and ε is the only component of strain produced by the stress Z. Thus in the unsaturated state the value of Young's modulus $Z/(\varepsilon + \varepsilon_m)$ is less than its value at magnetic saturation.

It follows that in zero applied field the Young's modulus of a ferromagnetic should decrease when cooled through the Curie temperature. Above the Curie temperature no spontaneous ferromagnetic order exists and $\varepsilon_m = 0$; below the Curie temperature $\varepsilon_m \neq 0$.

X-ray techniques have been employed to show that antiferromagnetic materials are spontaneously deformed when they are heated or cooled through their Néel temperatures (Tombs and Rooksby, 1950) and thus exhibit antiferromagnetostriction. Neutron diffraction studies show that the directions of antiferromagnetism generally coincide with crystallographic directions of low order. It is therefore possible for boundary walls separating domains having different directions of antiferromagnetism to move and the directions of antiferromagnetism to rotate away from preferred directions under the influence of an external stress. Measurements of the temperature variation of Young's modulus of pressed bars of cobalt and nickel oxides show a very pronounced decrease in modulus near the Néel temperatures of the two materials (Street and Lewis, 1951 ; Fine, 1953). The object of this communication is to report some observations made recently on the temperature variations of Young's modulus of metallic antiferromagnetic materials.

Experimental. — The method of measurement was similar to that described by Zacharias (1933). The specimens, of rectangular cross section 2.00 mm $\times$ 3.00 mm, were cemented to quartz crystals, of identical cross section, which were cut so that longitudinal vibrations along the length of the composite oscillator were excited by an alternating p.d. applied to electrodes deposited on opposite side faces of the crystal. The resonant frequencies of oscillation of the composite oscillator, f_0, are given by the relation

$$m_s f_s \tan \frac{\pi f_0}{f_s} + m_q f_q \tan \frac{\pi f_0}{f_q} = 0$$

where f_s, f_q are respectively the fundamental fre-

quencies of resonant longitudinal oscillation of the specimen and the quartz crystal alone ; m_s, m_q are the masses of the specimen and the crystal. Experimentally f_0 and f_q are measured as functions of temperature from which f_s may be calculated. Hence Young's modulus is determined by the relation

$$f_s = (1/2l)\,(E/\rho)^{1/2}.$$

f_s and f_q were always arranged to be very nearly equal by adjusting the length of the specimen and by using quartz crystals having various values of f_q. In this way, the perturbing effect of the adhesive at the junction of the crystal and specimen was minimized.

The composite oscillator was mounted in an enclosure which could be evacuated or filled with low pressure helium as a heat exchanger and means of heating or cooling were provided. It was possible to determine relative values of Young's modulus to within 1 part in 10^4.

Results and discussion

Cu-Mn Alloys. — The antiferromagnetic properties of single phase γ CuMn alloys containing more than about 70 atomic percent of manganese have been investigated by Bacon et al. (1957). Below a transition temperature, T_t, which depends on composition, the alloys are antiferromagnetic and have a face-centred tetragonal structure. At the transition temperature the alloys undergo a

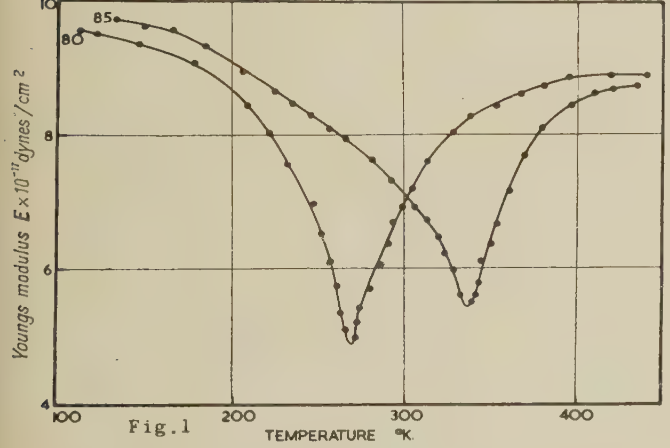


Fig. 1. — Temperature variation of Young's modulus for γ-CuMn alloys containing 80 and 85 atomic percentage Mn.

martensitic transformation, above T_t they are no longer antiferromagnetic and have a face-centred cubic structure. The extrapolated Néel temperature, T_N, determined from the temperature dependence of the intensity of the (110) (magnetic) neutron diffraction peak is always greater than T_t. The values of Young's modulus as functions of temperature for two typical alloys of this series are shown in Figure 1. As expected, these curves show pronounced minima which occur at the transition temperature of the alloys.

The interpretation of the results obtained is uncertain in view of the fact that $T_t < T_N$. However, investigations of the stress dependence of the intensity of the (110) (magnetic) neutron diffraction peak (Bacon et al., *loc. cit.*) suggests that the additional strain component ε_m in the antiferromagnetic state arises from boundary wall movement rather than from rotation of domain magnetization vectors. Only boundary walls separating domains having *different* directions of antiferromagnetism will move on the application of an external stress. Other domain types may exist e.g. if along a line within a domain the spin directions are ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓, a boundary wall may occur between " changed-step " domains such that on moving through the wall the spin directions are formally represented by ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↓ ↑ ↓. The two domains separated by a boundary of this type have the same antiferromagnetostrictive strain along any direction, the application of stress will not result directly in wall movement and the contribution to ε_m will be zero. From the expressions for the Young's modulus change summarized in the Appendix it will be seen that when domain boundary movements are involved comparison of experimental results with theoretical predictions is difficult as knowledge of the area of domain walls and the forces impeding wall movement are required.

(α + γ) CuMn Alloys. — It is of interest to investigate the temperature dependence of Young's modulus of α-Mn as a useful preliminary to the consideration of the antiferromagnetic domain structure of the element. The investigation cannot be undertaken directly using pure α-Mn samples since the material is extremely brittle and cannot be machined into the required regular shape. The difficulty has been overcome in the following way. Starting materials containing various proportions of copper were prepared by melting in an argon arc furnace and then after heating for extended periods of time at temperatures near the melting point they were rapidly quenched, thus retaining the γ solid solution. Materials prepared in this way containing as much as 95 atomic percent of manganese were relatively easy to machine and it was possible to produce specimens of the required form from them. The specimens were then transformed to the mixed (α + γ) phase by heating for many hours at 600 °C. Thus the specimens containing high proportions of manganese consisted of a matrix of α-Mn with a precipitated γ-phase containing approximately 40 atomic percent manganese. From the phase diagram of this system

determined by Dean et al. (1945) a transformed specimen having a total of 95 atomic percent manganese contains over 90 % α-Mn. The electrical resistivity vs. temperature curves of the specimens (*fig.* 2) have the form characteristic of α-Mn (White and Woods, 1957).

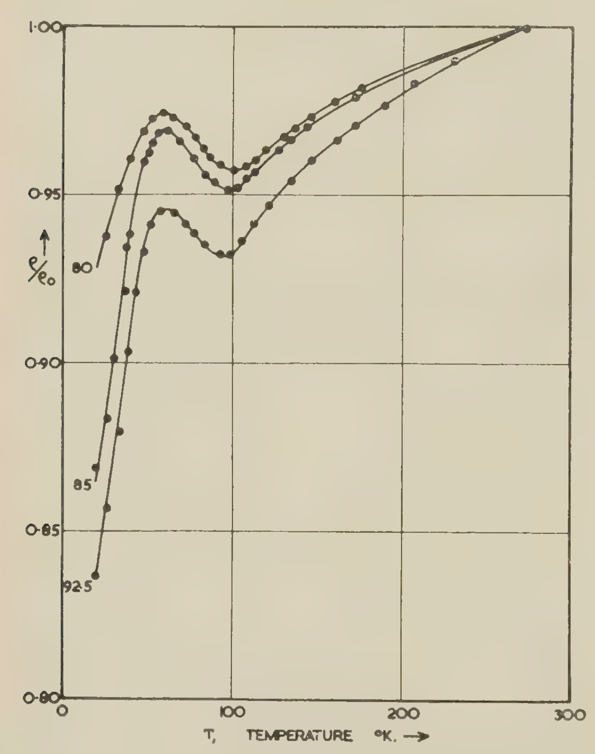


Fig. 2. — Temperature variation of resistivity of (α + γ) CuMn alloys containing 80, 85 and 92.5 at. % Mn. Ordinates-ρ/ρ_0 where ρ = resistivity at temperature T, ρ_0 = resistivity at 0 °C,

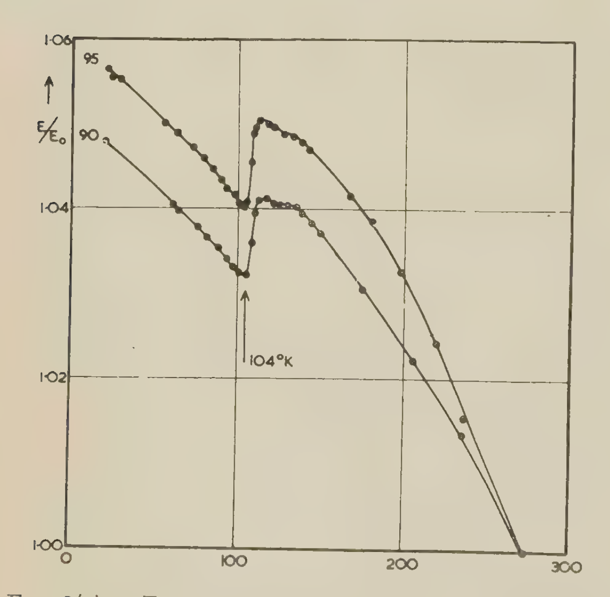


Fig. 3(*a*) — Temperature variation of Young's modulus of (α + γ) CuMn alloys containing 95 at. % Mn (upper curve) and 90 at % Mn (lower curve). Ordinates E/E_0 where E = Young's modulus at temperature T, E_0 = Youngs modulus at 0 °C.

In figures 3(*a*) and (*b*), values of Young's modulus expressed as ratios of the 0 °C value are plotted as a function of temperature for (α + γ) CuMn alloys containing various proportions of manganese. All the curves taken with specimens containing more than 70 atomic percent Mn show a stepwise variation in Young's modulus at about 104 °K which is rather higher than the Néel temperature of α-Mn — i.e. 100 °K deduced from neutron diffraction measurements by Shull and Wilkinson (1953) and 95 °K deduced from specific heat measurements by Tauer and Weiss (1957). The decrease in Young's modulus on cooling through the Néel temperature implies that α-Mn must undergo antiferromagnetostrictive deformations when antiferromagnetic ordering sets in. It is difficult to estimate the magnitude of the antiferromagnetostriction since there is no information on the crystalline anisotropy energy or the number of domain boundary walls and the impedance to their motion.

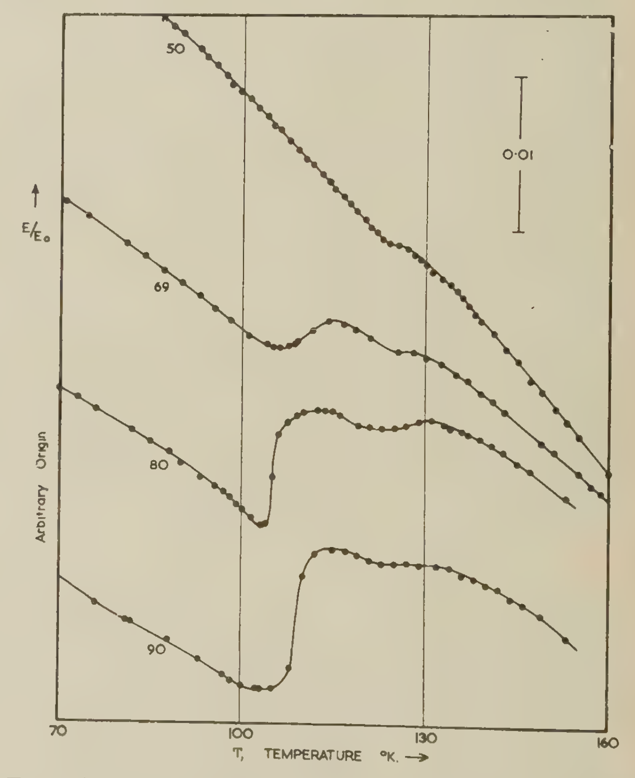


Fig. 3(*b*). — Variation of Youngs modulus of (α + γ) CuMn alloys containing 50, 69, 80 and 90 at. % Mn. E = Youngs modulus at temperature T, E_0' = Young's modulus at 0 °C. The origin of the ordinate axis is arbitrary.

An obvious feature of the results shown particularly in figure 3(*b*) is the occurrence of maxima at about 130 °K, due to magnetic ordering in the

γ-CuMn contained in the specimens. Measurements have been made of the magnetic susceptibility of the mixed phase (α + γ) materials prepared as described above and also on specimens of single phase γ-CuMn alloys containing 40 and 50 atomic percent Mn. Typical results of measurements of the temperature dependence of the force acting on the specimens placed in a non-uniform magnetic field are shown in figure 4. When the specimens are cooled through 130 °K in zero field the susceptibility reaches a broad maximum at 130 °K which suggests antiferromagnetic ordering. However, preliminary investigations of the neutron diffraction patterns of the 50 atomic percent γ-CuMn alloy at 80 °K do not indicate long-range antiferromagnetic ordering of the type observed with Mn-rich γ-CuMn alloys. In addition the specimens exhibit an unusual ferromagnetic behaviour which appears by allowing them to cool through 130 °K in an applied field. This ferromagnetic behaviour is also exhibited by copper rich γ-MnCu alloys (Owen et al., 1957). The results shown in figure 4 were obtained by

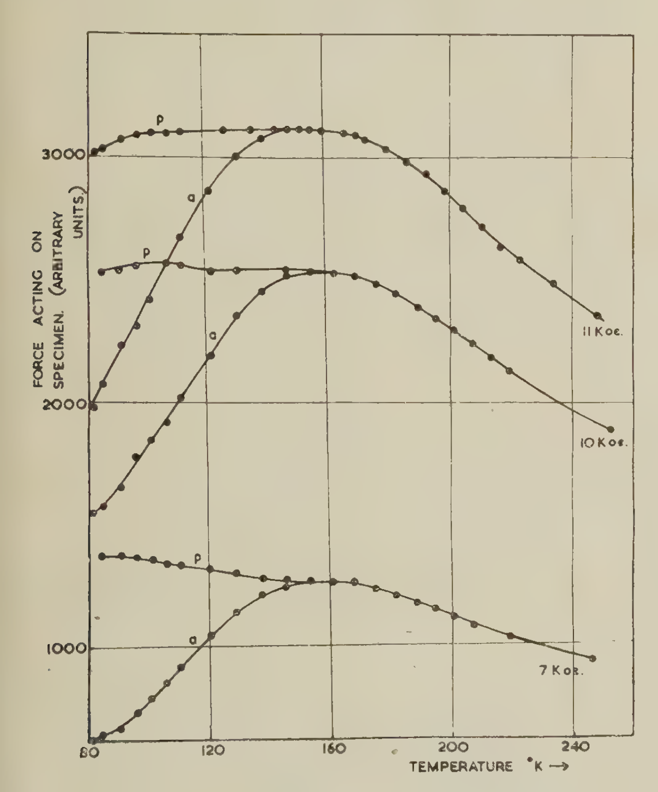


Fig. 4. — Temperature variation of force acting on specimen of 40 at. percent Mn γ-CuMn alloys. The three curves were obtained with measuring fields of 7,10 and 11 kOe. (For explanation of sections *a* and *p* see text.)

allowing the specimens to cool to 80 °K in an applied field of 10 kOe. Measurements were then made of the forces acting on the specimens as their temperature slowly increased : — the results plotted on the curves marked *p* were obtained with the various measuring fields acting parallel to the field applied during cooling ; the curves *a* show the results obtained with the measuring fields acting antiparallel to the field applied during cooling. These results shows that cooling in a magnetic field results in a " frozen-in " magnetic moment, parallel to the field, which is magnetically hard, reverse fields of 11 kOe are not sufficient to reverse its direction ; fields up to 7 kOe have little effect on the moment as may be seen from figure 5. At the higher reverse fields the

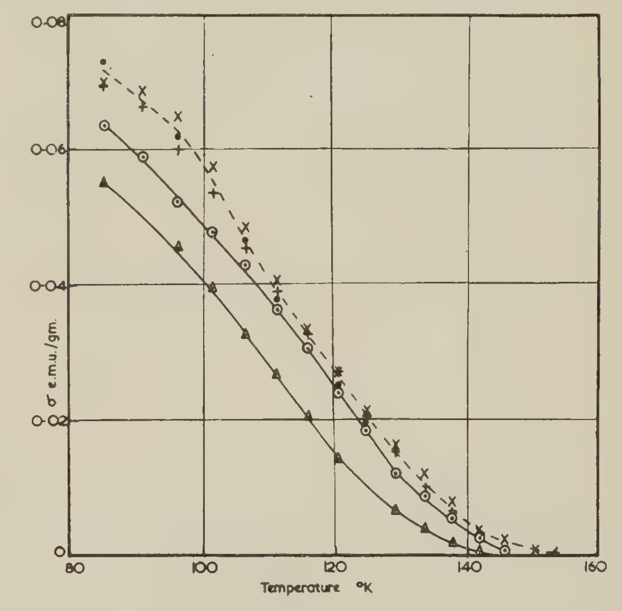


Fig. 5. — Temperature variation of permanent moment for 40 at. percent Mn γ-CuMn alloy cooled in field of 10 kOe. The values of σ are averages calculated from the separations of the *a* and *p* sections of curves typified in figure 4. Fields applied were 3 kOe, × 5 kOe, + 7 kOe, ⊙ 10 kOe, Δ 11 kOe.

ferromagnetic moment is time dependent but this phenomenon has not been investigated in detail at the present time.

Palladium and chromium. — The temperature variation of Young's modulus for a specimen of palladium shows no anomaly at 80 °K at which temperature there is a broad peak in the susceptibility vs. temperature curve (Hoare and Matthew, 1952). The elasticity measurements thus support the view that the susceptibility maximum is due to electronic band structure changes and not due to the occurrence of antiferromagnetism.

There is some doubt as to whether chromium is antiferromagnetic (Shull and Wollan, 1956). The original investigations (Shull and Wilkinson, 1953) indicated a Néel temperature 470 °K, but there is

no anomaly in the Young's modulus at this temperature which would be expected if antiferromagnetism were to occur. However, the absence of an anomaly in Young's modulus is not absolutely conclusive as this could arise in an antiferromagnetic having very high uniaxial crystalline anisotropy. This situation probably occurs in rhombohedral Cr_2O_3 (Street and Lewis, 1956) but it would seem to be unlikely in cubic materials.

Appendix. — Let λ be the component, resolved along the direction of applied measuring stress, of the magnetostrictive strain of an antiferromagnetic domain system. λ may be expressed in terms of an antiferromagnetostriction coefficient λ_c and a function, $\Psi(M)$ of a parameter M which is characteristic of the domain process considered, e. g. if rotation of domain magnetization vectors occurs, M is the angle of rotation away from a preferred direction, if domain boundary movement occurs M is the positional co-ordinate of the boundary. Thus we write $\lambda = \lambda_c \Psi(M)$.

For an applied stress Z the component of strain energy density due to domain changes is

$$f(M) = -Z\int_0^M d\lambda = -Z\lambda_c\int_0^M \Psi'(M)\,dM$$

where the prime denotes differentiation with respect to M.

Hence $$f'(M) = -Z\lambda_c\Psi'(M).$$

The energy density of the domain system will have other contributions arising from crystalline and internal strain anisotropy, boundary wall energy etc. These contributions do not involve M explicitly and in sum are represented by $f_A(M)$.

Considering reversible changes only, the equilibrium value of M for a given stress will be given by $f'(M) + f'_A(M) = 0$ or

$$Z\lambda_c\Psi'(M) = f'_A(M).$$

This is an implicit relation between M and Z from which dM/dZ may be derived :

$$\lambda_c\Psi'(M) + Z\lambda_c\Psi''(M)(dM/dZ) = f''_A(M)(dM/dZ)$$

hence

$$(dM/dZ)_{Z=0} = (\lambda_c\Psi'(0))^2/f''_A(0)$$

at zero applied stress.

Thus

$$(d\lambda/dZ)_{Z=0} = (dM/dZ)(d\lambda/dM) = [\lambda_c\Psi'(0)]^2/f''_A(0)$$

$d\lambda/dZ$ has the dimensions of compliance (inverse elasticity) and is the contribution to the total compliance produced by the strain component ε_m mentioned in the text.

Below the Néel temperature the measured compliance $1/E_b = (\varepsilon + \varepsilon_m)/Z$ and the value determined by extrapolation from measurements above the Néel temperature $1/E_a = \varepsilon/Z$. Hence

$$\frac{d\lambda}{dZ} = \frac{1}{E_b} - \frac{1}{E_a} = \Delta\frac{1}{E} = \frac{[\lambda_c\Psi'(0)]^2}{f''_A(0)}.$$

Thus values of $\Delta\frac{1}{E}$ appropriate to any domain process may be evaluated by appropriate substitution in this general equation (Street and Lewis, 1958). Values of $\Delta(1/E)$ for various domain processes in randomly oriented polycrystalline materials assuming uniform stress distribution are summarized below :

Rotations :	$\Delta(1/E)$:	
Against high internal strain anisotropy.	$2\lambda_c/5Z_i$	Z_i = internal stress. $\lambda = (3/2)\lambda_c[\cos^2\theta - (1/3)]$. Where θ = angle between direction of antiferromagnetism and measuring direction.
Against uniaxial crystalline anisotropy.	$3\lambda_c^2/5K$	Anisotropy energy density is $f(\eta) = K\sin^2\eta + \ldots$
Away from preferred directions of antiferromagnetism which are [100] directions (cubic materials.	$\frac{3\lambda_{111}^2}{5K_1}$	λ_{111} = conventional single crystal magnetostrictive coefficient. K_1 = first crystalline anisotropy energy coefficient.
Movement of boundaries :		
Separating change-step domains	0	
Separating domains, in cubic materials, with orthogonal directions of a. f. m.	$\frac{3\lambda_{100}^2 S^2}{5f''_A(0)}$	S = area of boundaries per unit volume. $f''_A(0)$ = second differential w. r. t. position of energy of domain boundary walls per unit volume.

This analysis is treated in greater detail and applied particularly to the ΔE-effect and magnetic susceptibility of ferromagnetics by Street and Lewis (1958).

REFERENCES

Bacon (G. E.), Dunmur (I. W.), Smith (J. H.) and Stree (R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **241**, 223.
Dean (R. S.), Long (J. R.), Graham (T. R.), Potter

(E. V.) and HAYES (E. T.), *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1945, **34**, 443.
FINE (M. E.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 158.
HOARE (F. E.) and MATTHEWS (J. C.), *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **212**, 137.
OWEN (J.), BROWNE (M. E.), ARP (V.) and KIP (A. F.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **2**, 85.
SHULL (C. G.) and WOLLAN (E. O.), Solid State Physics, 1956, vol. 2 (New York : Academic Press), p. 181.
SHULL (C. G.) and WILKINSON (M. K.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 100.
STREET (R.) and LEWIS (B.), *Nature*, London, 1951, **168**, 1036 ; *Phil. Mag.*, 1956, **1**, 663 ; *Proc. Phys. Soc.*, 1958. **72**, 604.
TAUER (K. J.) and WEISS (R. J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **2**, 237.
TOMBS (N. C.) and ROOKSBY (H. P.), *Nature*, London, 1950, **165**, 442.
WHITE (G. K.) and WOODS (S. B.), *Canad. J. Phys.*, 1957, **35**, 346.
ZACHARIAS (J.), *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 116.

DISCUSSION

Mr. Meiklejohn. — I should like to suggest that the reason for the difficulty in reversing the magnetization is due to an interaction between antiferromagnetic and ferromagnetic or superparamagnetic regions. If true the hysteresis curve will not be symmetrical about the M axis as has been found in the Cobalt-cobaltous oxide system.

Mr. Street. — I would agree that it is possible that the magnetic hardness in Cu-Mn alloys may be due to antiferromagnetic-ferromagnetic interaction. However this case is obviously not as clear cut as that of the Co-CoO system referred to by Dr. Meiklejohn. At high Mn content, Cu-Mn alloys have well developed long-range antiferromagnetic structures but this type of structure is not observed with alloys containing less than about 70 atomic percent Mn. Neutron diffraction studies of Cu-Mn alloys containing less than 70 atomic per cent manganese indicate short-range magnetic ordering. If there is antiferromagnetic coupling in the alloys exhibiting ferromagnetic behaviour the ordering of spins is certainly different from that observed at higher manganese contents. As an alternative to the interaction mechanism it may be suggested that there is short-range ferromagnetic coupling of spins, characterized by high magnetocrystalline anisotropy. I agree that information on the hysteresis curves of the alloys would be very useful in helping to decide the question.

MAGNETIC FIELD IN A CAVITY

By W. H. MEIKLEJOHN,
General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York, U. S. A.

Résumé. — La valeur du champ classique de Lorentz dans une cavité sphérique ($4\pi M_s/3$) n'est pas atteinte dans un matériau ferromagnétique à son niveau de saturation technique. Ceci est dû à la formation de domaines de fermeture dans la substance à la surface de la cavité. Les mesures effectuées sur un matériau ayant une saturation magnétique faible montrent que le champ dans la cavité n'approche de la valeur $4\pi M_s/3$ que pour des champs égaux à cinq fois le champ démagnétisant maximum de la substance. Comme l'a montré Néel ces résultats montrent que les cavités ou les inclusions non-magnétiques perturbent considérablement l'approche à la saturation dans les matériaux ferromagnétiques.

Abstract. — The classical Lorentz field in a spherical cavity of $4\pi M_s/3$ does not occur in a ferromagnetic material which has reached *technical* saturation. This effect is due to the formation of closure domains in the material near the surface of the cavity. Measurements of a material of low saturation magnetization shows that the field in the cavity approaches $4\pi M_s/3$ only at fields that are five times the maximum demagnetizing field in the material. These results show that cavities or non-magnetic inclusions will greatly effect the approach to saturation in ferromagnetic materials, as pointed out by Néel.

The magnetic field in an isotropic, homogeneous, uniformly magnetized material is given by the two relations

$$B = H + 4\pi M \tag{1}$$

$$H = H_a - \sum_{i=1}^{n} N_i M.$$

For the case of a spherical cavity in an infinitely long rod these relations give the field in the cavity (B_c) as

$$B_c = H_a + (4\pi/3) M \tag{2}$$

because $4\pi M = 0$ in the cavity and the only NM is that due to the divergence of M at the surface of the cavity.

One finds that for a practical ferromagnetic material this relationship does not hold except as a limiting case for very high values of H_a. Closure domains in the material near the surface of the cavity cause large deviations from this relationship for magnetic fields that produce technical saturation.

Experimental procedure. — The cavity in the ferromagnetic material was made by machining a half spherical hole in an end of two rods which were from 1-1/2 to 5 inches in diameter by 12″ long as shown in Fig. 1. The two rods were butted together to form a spherical cavity. A hole 0.100″ in diameter was drilled into this cavity for insertion of a gauss meter probe. The gauss meter probe, as shown in the cross-sectional view of Fig. 1, contains a small permanent magnet. A

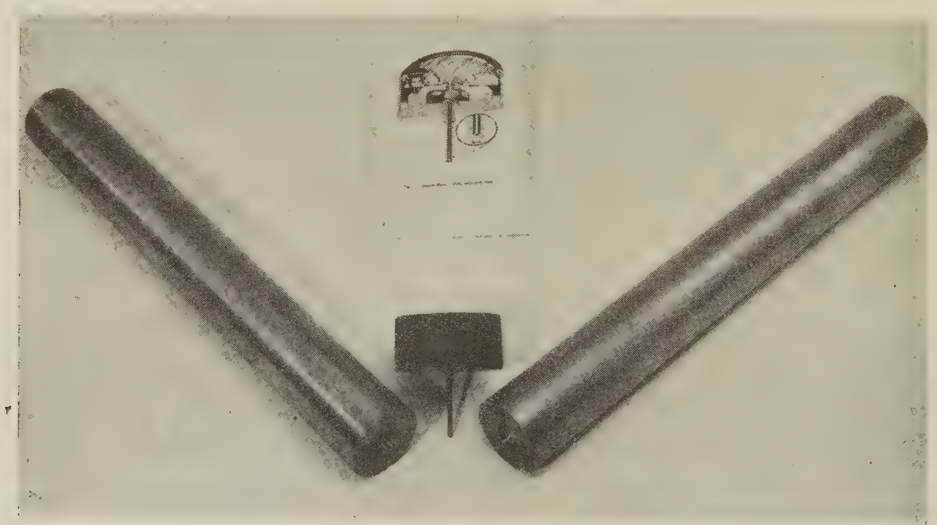


Fig. 1. — A view of the cavity machined in the metal rods and the gauss meter used to mesnre the magnetic field.

torque is exerted on the permanent magnet by the magnetic field when the assembey is rotated. This torque is bucked against the torque of a spring and the scale is calibrated in gauss. The permanent magnet is a rod less than 1/8″ long which is magnetized across its diameter and is contained in tubing of .090″ outside diameter.

A schematic diagram of the rods assembled in the electromagnet is shown in Fig. 2. The field H_a

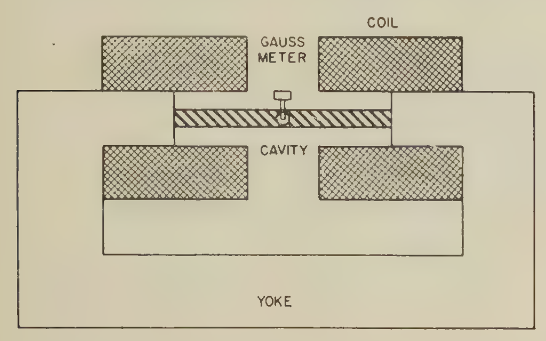


FIG. 2. — A schematic diagram of the rods assembled in the electromagnet.

is the field measured at the position of the cavity with the ferromagnetic rod removed. The field at the cavity when the ferromagnetic rod is in the electromagnet is slightly less than H_a due to the elimination of the polarization over the area of contact between the rod and the electromagnet pole face. This field was calculated to be 60 oersteds and therefore quite negligible in this experiment where the differences are in the order of 1 000 oersteds.

The influence of the polarization of the butted surfaces of the rods (there is some separation due to surface roughness) and the hole for inserting the probe are easily shown to be negligible. The field at the center of the cavity due to the polarization on the butted surfaces is calculated to be

$$H = 2\pi ML\left(\frac{a-b}{ab}\right) \sim 10 \text{ oersteds}$$

where a = radius of the spherical cavity = 1/4 inch,
b = radius of the rod = 3/4 inch,
L = separation of the butted surfaces = 10^{-3} cm,
M = magnetic moment per unit volume = 1 700.

The field at the center of the cavity due to the polarization on the surface of the hole used to insert the probe of the gauss meter is easily calculated to be

$$H = d^2 M \log_e (b/a) \sim 10 \text{ oersteds}$$

where d = diameter of the drilled hole = 1/8 inch,
M = magnetic moment per unit volume = 1 700,
b = radius of the ferromagnetic rod = 3/4 inch,
a = radius of the cavity = 1/4 inch.

Calculations. — The expected behavior is derived from two calculations that approximate the low field and the high field regions. The low field approximation is a calculation of the field in a cavity of a *paramagnetic* material of semi-infinite extent with no external demagnetizing surface.

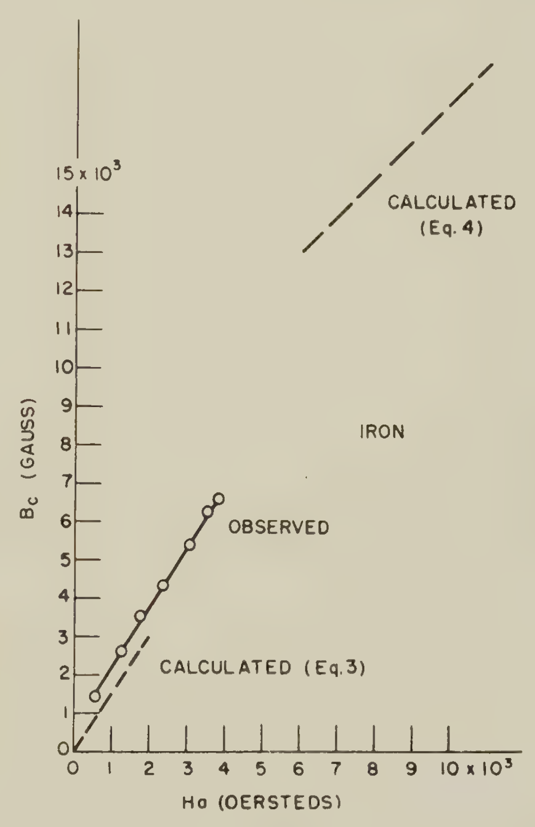


FIG. 3. — The measured magnetic field in a spherical cavity in an iron rod as compare with high field and low field calculations.

The calculation involves the solution of Poisson's equation with the given boundary conditions. The result is :

$$B_c = \frac{3\mu}{2\mu + 1} H_a \tag{3}$$

where $\mu = B/H$.

For low magnetic fields the ferromagnetic material will act somewhat like a paramagnetic material and the permeability will be high such that $2\mu \gg 1$. Hence we have

$$B_c = 3/2\, H_a.$$

This behavior will be expected in iron up to

fields of about 2 000 oersteds where the permeability of iron decreases below 10. This expected behavior is shown in Fig. 3.

The high field approximation is the result of a calculation of the field in a cavity of a uniformly polarized ferromagnetic material of semi-infinite extent with no external demagnetizing surfaces. The result of this calculation is

$$B_c = H_a + (4\pi M_s/3). \qquad (4)$$

This expected behavior is shown for the high field regions in Fig. 3.

Comparison of experiment. — The experimental measurements of the field in a cavity in iron is shown in Fig. 3. In the low field region one obtains large deviations from the calculated behavior because the material is not paramagnetic ; it is neither homogeneous nor isotropic. Being a ferromagnet, the material has a spontaneous magnetization due to the Weiss molecular field. There are magnetic domains in the material, and therefore B is not in the direction of H which was an assumption in the derivation of Eq. (3). Because of these domains, the vector distribution of the polarization on the surface of the cavity will be quite different from the paramagnetic case. The detailed calculation will depend upon the domain configuration at the surface of the cavity.

In the high field region one should expect much better agreement between the calculated result given by Eq. (4) and the experimental result (*Fig.* 3). For magnetic fields greater than all anisotropy fields present in the material one expects the magnetization to be in the direction of the applied field. The strain and crystalline anisotropy fields amount to about 500 oersteds in iron while the demagnetizing field in the material due to the surface polarization of the cavity is quite large. The fields in the material for the polarized case is given by

$$H_r = H_0 \cos\theta - \frac{8\pi M_s}{3}\left(\frac{a}{r}\right)^3 \cos\theta.$$

The maximum demagnetizing field will be for $r = a$ and $\theta = -\pi$ whence

$$H_d = -8\pi M_s/3 \simeq 14{,}000 \text{ oersteds (iron)}. \qquad (5)$$

Since this field is much greater than the 4 000 oersteds used in this experiment, one does not require that there be experimental agreement with the high field calculations.

Since the maximum field that we could attain was only 4 500 oersteds we chose nickel as a better material to use to check the calculations. Calculations using Eq. (5) show that experimental data on nickel should agree with Eq. (4) above 4 200 oersteds.

The experimental results for nickel are shown in Fig. 4 with the calculated results shown for comparison. The field in the cavity is less than that predicted by Eq. (4) at a field where one

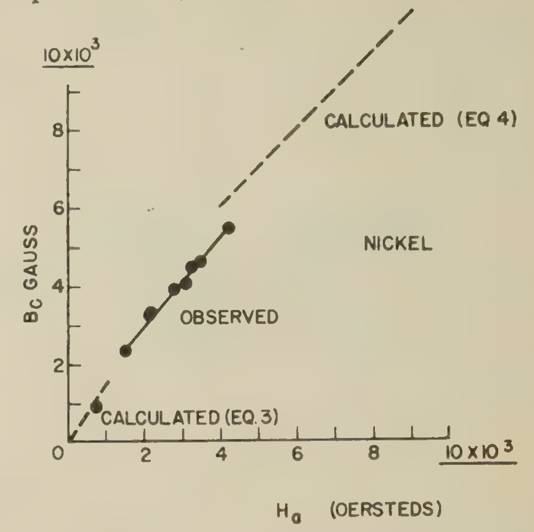


Fig. 4. — The measured magnetic field in a spherical cavity in nickel rod as compared with high field and low field calculations.

expects agreement, i.e., 4 200 oersteds. It appears that the closure domains near the surface of the cavity are not eliminated at fields equal to the total demagnetizing fields in the material.

In order to determine the fields at which the effects of the closure domains are eliminated measurements were made on monel. This material

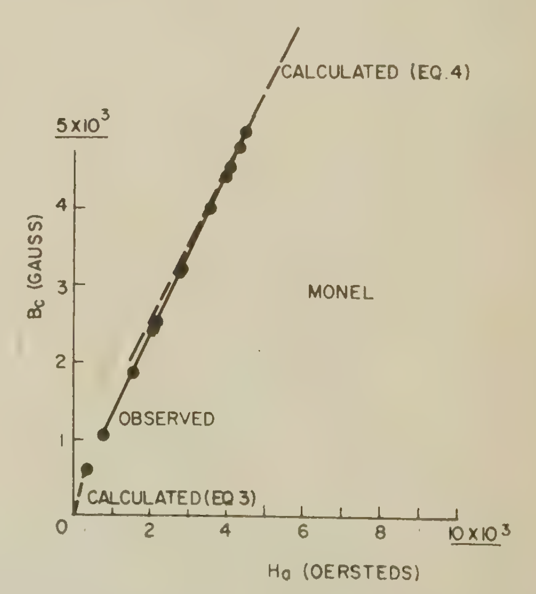


Fig. 5. — The measured magnetic field in a spherical cavity in a monel rod as compared with high field and low field calculations.

has a total demagnetizing field (Eq. 5) of approximately 1 000 oersteds. The results for monel are shown in Fig. 5 where again a comparison is made

with calculations. It appears that a field of about five times the maximum anisotropy fields will eliminate the closure domains in the neighborhood of cavities. However, the actual ratio of applied field to anisotropy field will depend on the material and its metallurgical treatment.

The field inside a 1″ diameter sphere of iron containing a 3/8″ diameter cavity was also investigated. The field in the cavity at saturation is given by

$$B_c = H_a - N_1 M_s + N_2 M_s$$

where N_1 = demagnetizing factor of the external surface,

N_2 = demagnetizing factor of the internal surface.

The experimental results are shown in Fig. 6

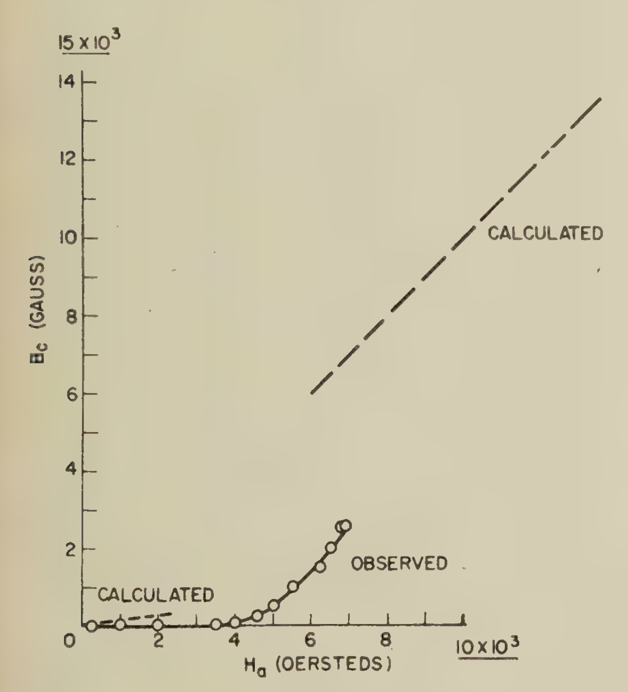


Fig. 6. — The measured magnetic field in a spherical cavity in an iron spherical shell as compared with the high field and low field calculations.

where the low field and high field calculations are given for comparison. The deviation from the high field approximation could be due to both surfaces or only the interior surface. If we take $N_2 = 1.5$ as determined from the data in Fig. 3 and substitute the values from data of Fig. 6 at $H = 7\,000$ oersteds, i.e., $B_c = 2\,550$ and take $M = M_s$ we get

$$N_1 = 4.14.$$

This is very close to the expected value of $4\pi/3$ and indicates that there are no detrimental closure domains near the external surface. One should expect much better behavior at this surface because the polarization tends to produce a uniform and not a diverging magnetic field as occurs in the material near the surface of the cavity.

One can think in terms of an effective demagnetizing factor of a spherical cavity which is derived from this experiment by the relationship

$$N_e = (B_c - H_a)/M$$

where N_e = effective demagnetizing factor,

B_c = magnetic field in the cavity,

H_a = magnetic moment per unit volume of the material.

In calculating these results, we have used $M = M_s$ since for fields of 1 000 oersteds these materials have reached a least 99 % of their saturation magnetization.

The effective demagnetizing factors for spherical cavities is shown in Fig. 7 as a function of the

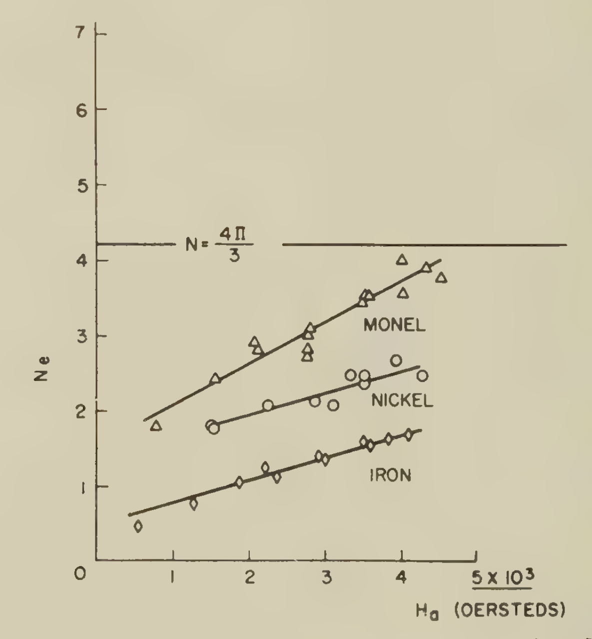


Fig. 7. — The effective demagnetization factors of a spherical cavity as a function of the applied magnetic field.

applied field, which is essentially the field in the material far from the cavity.

These experimental results show that cavities or non-magnetic inclusions will greatly effect the approach to saturation in ferromagnetic materials as has been pointed out by Néel [1]. In addition, these results show that the classical Lorentz field of $4\pi M_s/3$ does not occur in ferromagnetic materials at technical saturation which has a direct bearing on calculation of the magnetization of polycrystalline materials [2].

The author would like to acknowledge the very helpful discussions with J. S. Kouvel and the experimental assistance of R. E. Skoda.

REFERENCES

[1] Néel (L.), " The Law Convergence for a/H and a New Theory of Magnetic Retentivity ", *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 184-192.

[2] Néel (L.), " Relationship Between the Anisotropy Constant and the Law of Approach to Saturation of Ferromagnetic Materials ", *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, n° 6, 193-199.

DISCUSSION

Mr. Kurti. — Referring to nomenclature, I should like to suggest that the expression " Lorentz-field " should not be used in the case of spherical *cavities*. Lorentz's " sphere " was a mathematical artifice and did not involve the " scooping-out " of any material.

Mr. Meiklejohn. — I agree. However, I believe that these measurements indicate that the demagnetizing field experienced by one crystal in a polycrystalline material will be smaller than that calculated by Poisson's equation, for finite fields. This will be true because the vector distribution of the easy axis of magnetization of the crystals bounding the one crystal being considered will not allow M to be in the direction of H.

Mr. Bates. — Has Mr. Meiklejohn any special kinds of closure domains in mind ?

Mr. Meiklejohn. — As a first approximation I have considered the domain to be conical. At low fields the diameter of the base of the cone may be equal to the diameter of the cavity, making the effective shape of the cavity that of an ellipsoïd. This would account for the low demagnetizing factor. At high fields there will probably be many small closure domains.

Mr. Wohlfarth. — Would it be possible to investigate the suspected closure domains by using garnets ?

Mr. Meiklejohn. — I think it would be possible. Since the garnet must be thin, the cavity would necessarily be small in order to eliminate the effect of the surface polarization due to the divergence of M on the surface of the cavity.

Prof. Rathenau suggested that the Bitter technique be used and let the water evaporate. A few quick experiments were tried without success, but a more careful experiment may show the domains.

Mr. Meiklejohn (in answer to Mr. Foner and Mr. Kaczér). — The results were not corrected for the finite diameter of the rod. The magnitude of the correction depends on the ratio of the diameter of the cavity to the diameter of the rod. Experimentally, I found that with 1 inch diameter cavities in rods of 3 and 5 inches diameter the data were the same above 2 000 oersteds. The sign of the correction is such that the curves in Fig. 7 will be lower when the correction is made, particularly at the lower fields.

Mr. Kondorskij. — Would it be approximately correct, in the low field region, to estimate the effective demagnetizing factor as the ratio of the demagnetizing factor of the sphere to the magnetic permeability of the rod (in the low field region) ?

Mr. Meiklejohn. — In the case of a polycrystalline material as used in these experiments, I believe the vector distribution of the easy axes of magnetization of the crystals at the cavity surface is more important than the permeability ; and therefore I would not expect such a relationship to exist.

Mr. Zijlstra. — What will the field in the cavity be in the case of a fine particle magnet ? If a particular particle is removed from a fine particle magnet, it is important to know what the field of the other particles will be in the cavity. The dimension of the cavity in this case is less than a closure domain will be.

Mr. Meiklejohn. — I don't know what the field will be, but I expect it will be less than $4\pi M/3$, and may be worse than in the case of the solid material, due to the individual anisotropies of the particles.

THE ANALYSIS OF THERMOMAGNETIC MEASUREMENTS IN WEAK FIELDS

By L. F. BATES and H. CLOW,
The University of Nottingham, England.

Résumé. — Les variations de température qui accompagnent l'aimantation dans les champs faibles ont été étudiées sur une série d'alliages nickel-cobalt ayant des champs coercitifs divers pour fournir des renseignements sur les procédés magnétiques qui donnent lieu à un phénomène intéressant, qu'on appelle le " dip " entre $-H_c$ et $+H_c$. L'analyse des résultats expérimentaux est en accord avec la théorie de Néel du déplacement des parois de Bloch dans les champs de dispersion.

Abstract. — The thermal changes which accompany magnetization in weak fields were measured for a series of nickel-cobalt alloys of different coercivities to provide information concerning the magnetic processes which produce an interesting phenomenon, known as the " dip " between $-H_c$ and $+H_c$. Analysis of the experimental results gives support for the Néel disperse field theory of domain wall motion.

1. Introduction. — In recent years, many measurements [1] of the temperature changes accompanying changes in magnetization of ferromagnetic materials in low and moderate fields have been made. In some of this work attention has been directed to an interesting phenomenon, sometimes termed the " dip ", which takes the form of an unexpected but distinct cooling in the region $-H_c$ to $+H_c$, where H_c is the coercivity. In the present communication are described some thermomagnetic measurements designed to provide information concerning the nature of the magnetic processes, in this field region, in polycrystaslline rods where we cannot conveniently make domain studies by the Bitter figure technique. It appeared to us that a series of nickel-cobalt alloys would be particularly worth examination because of their range of values of H_c.

Some nine years ago, Stoner and Rhodes [2] showed that the reversible component of the thermal changes $\Delta Q'$ for a field change from H_1 to H is given by

$$[\Delta Q'] = a \int_{H_1}^{H} \mathrm{d}(HI) + b \int_{H_1}^{H} H \,\mathrm{d}I \qquad (1)$$

where I is the intensity of magnetization and a and b are constants for the material under investigation The first term on the right side of equation (1) gives the thermal change due to change in spontaneous magnetization, I_0, the constant a being equal to $-(T/I_0)(\partial I_0/\partial T)$. The second term gives the thermal change due to reversible rotation processes alone, and b is equal to $(T/K_1)(\partial K_1/\partial T)$, where K_1 is the appropriate anisotropy constant.

Since the slope of the I_0, T curve is usually negative, the constant a is positive, so that for a field decreasing from a high value the integral is negative, since by convention we always start with a field described as negative. Consequently, the first term on the right represents a cooling. As rotational processes are very small in high fields the second term is very small or zero, if a and b are of reasonable magnitude. Hence we always expect to observe an initial cooling of the specimen.

In lower fields, rotational processes are important and the second term is no longer small. The sign of b depends on whether K_1 increases or decreases with rise in temperature. When the field is low, especially around H_c, irreversible processes occur, and equation (1) is not valid. If we subtract from the observed thermal changes those which are due to changes in spontaneous magnetization, we have

$$Q'' = \sum \mathrm{d}Q' - a \int \mathrm{d}(IH) = \int b'' H \,\mathrm{d}I. \qquad (2)$$

In equation (2), b'' corresponds to b in equation (1), but it is placed within the integral sign to allow for possible variation when calculated from the experimental results, from which we find $b'' = \Delta Q''/\Delta \int H \,\mathrm{d}I$. The comparison of b with b'' is clearly important, and some representative values are given in Table I.

TABLE I

TABLE OF THERMAL CONSTANTS

METAL	$a = -\frac{T}{I_0}\frac{\partial I_0}{\partial T}$	$b = \frac{T}{K_1}\frac{\partial K_1}{\partial T}$	$b'' = \frac{\Delta Q''}{\Delta \int H \,\mathrm{d}I}$
—	—	—	—
Iron	0.034	— 0.48ø	— 0.29×
Silicon-iron		— 0.35	— 0.39
Nickel	0.148	— 4.5	— 4.35+
Cobalt	0.009	— 1.27	— 1.1*

ø — Honda ; × — Sansom ;
+ — Tebble and Teale ; * — Sherry.

Full advantage of the Stoner and Rhodes theory can only be taken if we can separate reversible and irreversible changes. This is normally done [3] by making small backward changes at chosen points on the hysteresis cycle. This method is effective in high and moderate fields, but in low fields and particularly with materials of low coercivity, very small changes have to be made. However, such changes can often be made and we may deduce the irreversible heat changes from the relation

$$Q'_{\text{total}} = Q' \text{ (reversible)} + Q' \text{ (irreversible)} = Q'_{\text{R}} + Q'_{\text{IR}} \quad (3)$$

Now, the energy due to rotation, denoted here by Q''_{R}, may be obtained by subtracting from Q'_{R} the effects due to changes in spontaneous magnetization. The Stoner and Rhodes theory may then be tested by the consistency of the coefficient b'' ; since $b'' = \Delta Q''/\Delta \int H \, \mathrm{d}I_{\text{R}}$.

Recently, Tebble and Teale and Rowlands [4] have attempted to estimate the effects of processes other than rotations on the value of b''. They write

$$[\Delta Q'_{\text{R}}]^{H}_{H_1} = c \int_{H_1}^{H} H \, \mathrm{d}I_{\text{R}} - \frac{T}{I_0} \frac{\partial I_0}{\partial T} [HI - H_1 I_1] \quad (4)$$

The second term on the right in equation (4) gives the contribution of the magnetocaloric effect to the thermal changes, including both reversible and irreversible changes. The first term applies only to reversible changes, and the coefficient b of equation (1) is now replaced by c whose value depends on the kind or kinds of magnetization processes which occur during the field change. In Table II are given a list of the theoretical expressions appropriate to several processes and their numerical values for iron, nickel and cobalt at room temperatures, where γ is the energy per sq.cm. of a domain wall and λ_s is the saturation magnetostriction coefficient.

TABLE II

VALUES OF THE CONSTANT c

MAGNETIC PROCESS	ROTATION AGAINST ANISOTROPY	ROTATION AGAINST FREE POLE ENERGY	WALL FORMATION (KERSTEN)	WALL MOTION (STRAIN THEORY)	WALL MOTION (DISPERSE FIELD THEORY)	c''
c	$\frac{T}{K_1}\frac{\partial K_1}{\partial T}$	$\frac{2T}{I_0}\frac{\partial I_0}{\partial T}$	$\frac{T}{\gamma}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\partial T}$	$\frac{T}{2\lambda_s}\frac{\partial \lambda s}{\partial T} + \frac{T}{I_0}\frac{\partial I_0}{\partial T}$	$\frac{2T}{\lambda_s}\frac{\partial \lambda s}{\partial T} - \frac{T}{K_1}\frac{\partial K_1}{\partial T}$	$\frac{\Delta Q''}{\Delta \int H \, \mathrm{d}I_{\text{R}}}$
Iron	— 0.48	— 0.068	— 0.32	— 0.78	— 2.5	
Nickel	— 4.5	— 0.296	— 2.4	— 0.3	+ 3.9	
Cobalt	— 1.3	— 0.018	— 0.64	+ 0.1	+ 1.7	
79Ni 21Co	— 0.7	— 0.128	— 0.4	— 0.16	+ 0.3	+ 0.5
71Ni 29Co	— 0.5	— 0.080	— 0.3	— 0.24	— 0.3	— 0.1
53Ni 47Co	— 0.3	— 0.068	— 0.2	— 0.08	+ 0.1	+ 0.4
40Ni 60Co	— 0.09	— 0.050	— 0.06	— 0.12	— 0.3	+ 0.2

2. **Thermal measurements.** — The thermal measurements were made by the technique usually employed in Nottingham [1], some with the later improvement that the galvanometer deflections were amplified by using a split gas-filled photocell amplifier without negative feedback. This gave a large increase in the overall sensitivity of the apparatus and a great improvement in the ease with which the thermal deflections can be read. A pen recorder was also employed and this enabled us to allow for thermal drift. Calibration of the apparatus by loading was not made in this work, because the specimens were not ideally straight, but we relied on the magnetocaloric effect after allowance had been made for high field rotations.

The values of $(T/I_0)(\partial I_0/\partial T)$ were found with an apparatus similar to that used by Weiss and Forrer [5], and those of $(T/\lambda_s)(\partial\lambda_s/\partial T)$ by using strain gauges. The magnetic hysteresis curves were measured by the usual ballistic method, using a coil wound on the central portion of the specimen, and correcting for demagnetization effects. The values of $(T/K_1)(\partial K_1/\partial T)$ could not be measured directly, but were estimated from the Stoner and Rhodes theory, which is reliable for high fields.

We used four specimens, kindly supplied by the Mond Nickel Co. Ltd., and their compositions are given in Table III.

TABLE III

C	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Cr	Co	Ni
0.04 %	0.02 %	Not detected	0.06 %	0.18 %	0.10 %	Trace	20.70 %	78.90 %
0.05 %	0.02 %	Trace	0.07 %	0.17 %	0.09 %	Trace	28.80 %	70.80 %
0.05 %	0.02 %	Trace	0.10 %	0.17 %	0.12 %	Trace	46.20 %	53.34 %
0.07 %	0.02 %	Trace	0.12 %	0.16 %	0.10 %	Trace	59.30 %	40.23 %

The alloys have a face centered cubic structure. They were particularly interesting for these experiments because the anisotropy constant changes sign at 5, 19, 68 and 78 % cobalt by weight, so that b may change appreciably from one alloy to another, although it was negative for all the specimens in Table II. The latter were used as rods 4 mm diameter and 30 cm long. They were annealed for 8 hours at 1 200 °C in hydrogen, and cooled at a rate of 150 °C per hour. (The cooling took place in the earth's field, but this could have had little effect on their properties.)

The experimental results are reproduced in Figs. I, II, III and IV for the 21, 29, 46 and 59 % cobalt alloys, respectively. In each of these figures the Q'_T curve gives the total observed heat changes, the Q'_R curve gives the heat changes found by the backward step method, the curve labelled M. C. gives the magneto-caloric effect or $a \int d(HI)$, the Q''_R curve corresponds to the difference between the Q'_R and the M. C. curves, and, finally, the b'' curve gives the values of this constant calculated as described above. Close to the Q''_R curve runs a broken curve which represents the value of $b'' \int H \, dI_R$ for a stated value of b''.

The coercivity increases with cobalt content, the values for the four alloys being 0.8, 1.2, 1.9 and 2.1 oersteds, respectively. In like manner the hysteresis loss, which may be calculated from the value of Q'_T on the extreme right of each figure has the values 1 360, 2 560, 3 340 and 5 320 ergs/cc/cycle, respectively.

From Fig. 1 it is clear that rotation processes alone occur in fields of magnitude greater than 30 oersteds, as shown by the coincidence of the Q''_R curve and the theoretical $b'' \int H \, dI_R$ curve in high fields. There is, however, in very low fields a large dip which is practically symmetrical about the line $H = H_c$.

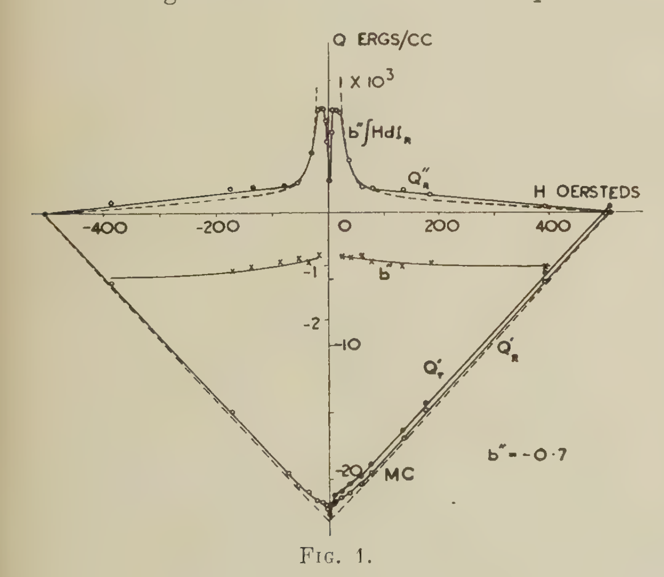


Fig. 1.

Fig. 2 is the only one in which the dip phenomenon does not appear ; here rotations are confined to fields greater than 50 oersteds. There is a small dip in Fig. 3 and one of reasonable size in Fig. 4, and the fields beyond which rotations alone occur are about 120 and 200 oersteds, respectively, in these cases.

Analyses of the central portions of the above figures are given in Figs. 5 to 8. In each of the latter figures the Q''_R curve is compared with a curve labelled $c'' \int H \, dI_R$. The constant c'' (c.f. equation (4)) now replaces the constant b''. In effect, it is calculated from the expression $\Delta Q''_R / \Delta \int H \, dI_R$ as before, but it seems desirable now to distinguish clearly between high and low field values of the expression in this way. In low fields, where wall movement must be superimposed on rotations, c'' must change gradually from the high field value of b'' to the value for wall movement only.

The values of c'' so calculated from the experimental data for the four alloys are given in the last column of the lower portion of Table II. In this table are also given the values of the several quantities with which it is desired to compare the values of c'', for the four alloys.

From a comparison of the Q''_R curve with the $c'' \int H \, dI_R$ curve of Fig. 8, we conclude that the pronounced low field " dip " in the former curve is due to irreversible processes. This is confirmed by the fact that in this case only the magnitude of the " dip " varies with the size of the backward steps made in determining Q'_R in fields less than 5 œrsteds.

It is interesting that in Figs. 5 to 8 the Q''_R curve always lies above the $c'' \int H \, dI_R$ curve, since this would be expected if heating effects due to rotations still persist in low field regions. A converse effect is found in Figs. 1 to 5, where the Q''_R curve always lies below the $b'' \int H \, dI_R$ curve ; this would be expected if cooling effects due to wall movement are superimposed on the heating effects due to rotations.

Referring to Table II again, the disperse field theory [6] is the only one which gives a positive value of c (c.f. equation (4)), and the experimental values of c'' are in far better agreement with the corresponding disperse field theory values, in the penultimate column of Table II, than with those in any other column of the table. Again, the values of c'' are in every case greater than the disperse field theory values, which indicates that the " dip " is

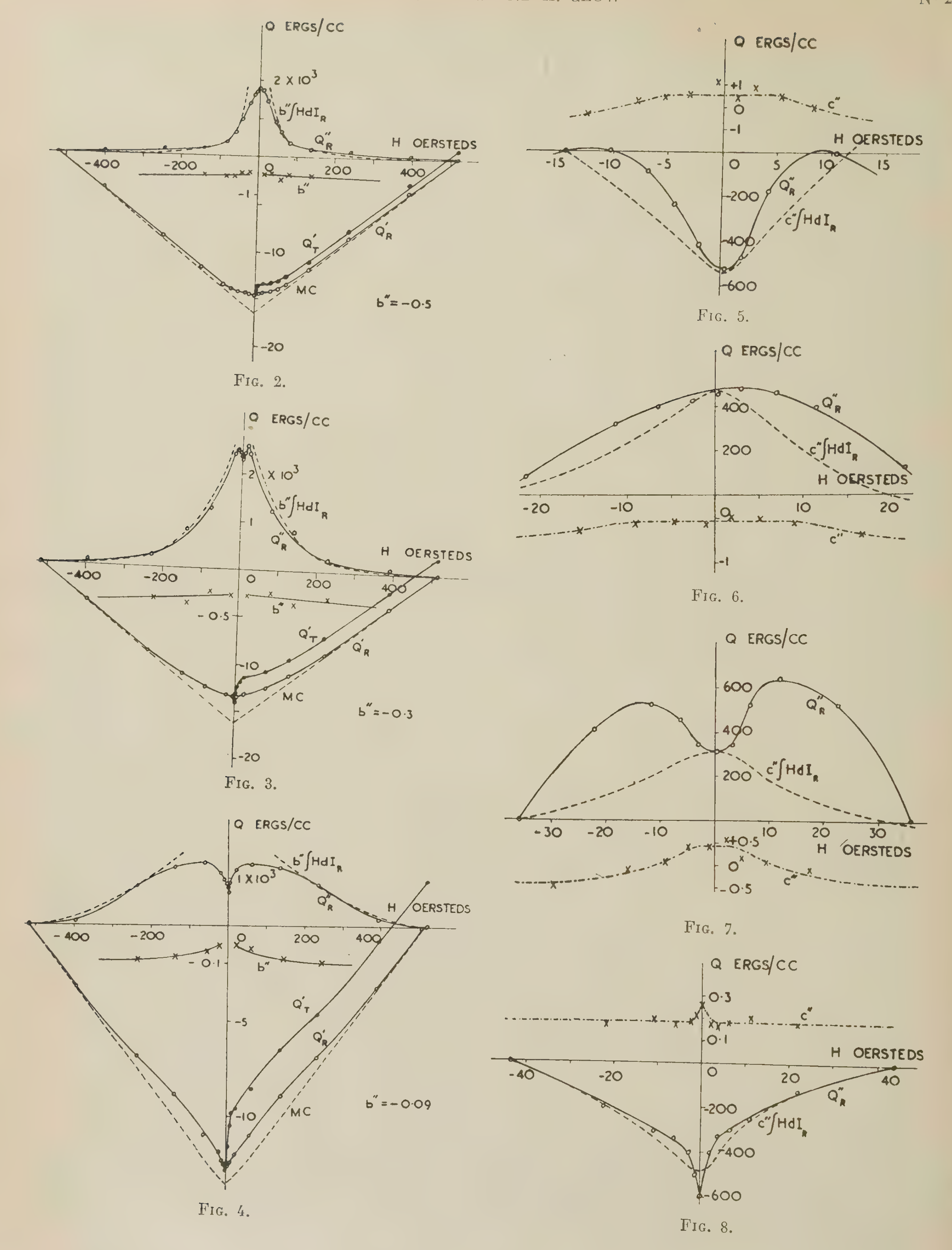


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

always more pronounced than the disperse field theory predicts. Incidentally, in the course of certain Barkhausen tests, we found traces of Barkhausen discontinuities when backward steps, which appeared to be satisfactory for thermal measurements, were made. Although the discontinuities were very weak, they nevertheless indicated that some irreversible processes were still present, and these would contribute to the formation of a " dip ". Barkhausen effects of medium size were found over all field ranges outside those in which rotations alone occured.

In view of the importance of the above findings concerning the disperse field theory, we are now making similar measurements, with even more sensitive experimental arrangements, on a series of ferrites in which thermal changes are very pronounced.

REFERENCES

[1] Bates (L. F.) and Christoffel (D. A.), *Proc. Inst. Elect. Engrs*, 1957, B, **104**, 231. Bates (L. F.) and Marshall (G.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 17. (References to earlier work are given in these papers.)

[2] Stoner (E. C.) and Rhodes (P.), *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 481.

[3] Bates (L. F.) and Sherry (N. P. R.), *Proc. Phys. Soc.*, 1955, B, **68**, 642.

[4] Teale (R. W.) and Rowlands (G.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B, **70**, 1123.

[5] Weiss (P.) and Forrer (R.), *Ann. Physique*, Paris, 1929, **12**, 279.

[6] Lilley (B. A.), *Thesis*, University of Leeds, 1952.

DISCUSSION

Mr. Teale. — What values of c'' were used to calculate the dotted curves in Figs. 5, 6, 7, 8 ? Noticing the constancy of c'' in Figs. 5, 6, 8 in the low field region, would one not expect better agreement between the Q''_R curve and the dotted curve ?

Mr. Bates. — The values of c'' used were average values in each case. We believe the agreement is as good as can be expected in view of the experimental difficulties.

Mr. Biorci. — What is the temperature sensitivity of your apparatus ?

Mr. Bates. — This should have been mentioned in our communication. The sensitivity varied, in different experiments, from 60 to 200 erg per cm^3 per mm deflection.

MAGNETIC HYSTERESIS AND DOMAIN STRUCTURE

By R. S. TEBBLE,
The University of Sheffield, England.

Résumé. — On expose quelques problèmes relatifs au développement des méthodes expérimentales pour l'examen des processus d'aimantation mis en jeu dans les champs faibles sur des substances polycrystallines.

Abstract. — A brief survey is made of some of the problems involved in the development of experimental methods of obtaining information on the domain processes involved in the low field magnetization of polycrystalline materials.

This paper represents an attempt to summarise briefly some of the problems involved in the development of an understanding of the elementary processes involved in low field magnetic hysteresis in polycrystalline materials such as iron and nickel, to discuss some of the methods of obtaining further information, and to indulge in the exercise of estimating orders of magnitude.

The magnetic properties of the materials with which this paper is concerned are a coercivity in the range 0.1 to 10 oersted, a remanent magnetization of about one half the saturation value. In addition there is the information from the Barkhausen effect that the discontinuous changes in magnetization take place in steps of 10^{-7} to 10^{-5} e. m. u. corresponding to reversals in magnetization in volumes in 10^{-10} to 10^{-8} cm^3 ; there are probably a considerable number of smaller discontinuities but this range covers those which make up the greater part of the change in magnetization (an average value for hard drawn iron is 1.6×10^{-6} e. m. u.).

The theoretical treatment of coercivity in single crystals and of the mechanism whereby the magnetization is reversed has been exhaustively treated particularly by Néel and the processes involved are fairly well understood. The transference of these ideas to polycrystalline materials however presents considerable difficulty and, without any wish to labour this point, it may be of use to give an example of what is involved. The reversal of magnetization in a single crystal of iron is considered as taking place with a 180° boundary moving across a domain ; this boundary is held up as it unites with a 90° Néel " spike " domain structure around a non magnetic inclusion and as it breaks away produces a discontinuous change in magnetization. This has been confirmed in the well known Bitter patterns of Williams and Shockley (1949) ; from the published photographs it appears that the linear dimensions of the inclusions were about 6×10^{-3} cm and the length of the Néel spikes about 7×10^{-2} cm. Now in a polycrystalline material, unless one is to postulate such a close coherence in crystal orientation between neighbouring grains that a domain boundary passes with little distortion across a grain boundary, it is necessary to suppose that the whole course of events is carried out in a single grain. A " typical" grain size for a polycrystalline material such as that described earlier, would be about 10^{-3} cm in linear dimensions, so that the whole scale of the above process is much too large. Even if the scale of the system is reduced to a minimum, it is unlikely that, with a boundary thickness of 1.4×10^{-5} cm (for iron), one could obtain any subsidiary domain structure on a cubic inclusion with a side of much less than 1×10^{-4} cm ; the cross sectional dimensions of the associated Néel spike would take up the greater part of the cross section of the grain with little room for the 180° boundary. An alternative suggestion would be that the movement of the 180° boundary is held up because of the free pole produced at the intersection of the boundary with an inclusion, without the formation of any subsidiary domain structure. It has been shown by a number of workers that in such cases those inclusions with linear dimensions approximately equal to the boundary thickness are of the greatest importance in producing hysteresis (see below). (Néel, in his disperse field theory also allowed for the possibility of regions of strain, instead of non-magnetic inclusion, with the energy of the system dependent on strain and anisotropy). It may be worth mentioning that if the deciding factor is whether or not there is room for the formation of subsidiary domain structure around an inclusion there might well be a close inter-relation between grain size and inclusion size in the control of coercivity. An additional possibility would be that the Néel spike structure itself could provide a means whereby the increase and diminution in the size of the spikes would result in a change in magnetization ; however enough has been said to indicate

the range of domain processes which could take place.

The methods of approach to a study of the problem fall into three broad categories — the " magnetic ", " indirect " and " direct " methods. Firstly there is the magnetic method of correlating in a quantitative manner some magnetic property such as coercivity with the measurable physical properties of the material, as in the way which Djikstra and Wert (1950) for instance have shown that the coercivity is dependent on the size of the non-magnetic inclusions in the material, and is a maximum when the linear dimensions of the inclusions are approximately equal to those of the domain boundary. The possibilities of this type of experiment are however limited by the difficulty of obtaining quantitative information on the physical state of the material in a form which can be of use in an analysis of the magnetic measurements.

The second group of methods involves the identification of the process taking place "indirectly" by the examination of the change in some parameter, such as temperature or resistance, accompanying a change in magnetization, bearing in mind that several of these processes could be taking place simultaneously. Included in this group could be included the methods making use of changes in Young's modulus (described in the paper presented by Dr. Street), the magneto-resistance effect and the magneto-thermal effect. For instance, Parke (1956) has shown in his work on the change in resistance with magnetization that it is possible to identify 90° boundary changes or rotations of the magnetization vectors as distinct form 180° changes in magnetization, since with a reversal in magnetization there is no change in resistance. His results for single crystals show in a convincing manner the change in the nature of the processes in different regions of the hysteresis curve, from the low field region where 180° changes predominate to high fields, where the changes in magnetization take place by rotation, and this method might well be applied to polycrystalline materials. The work on the magneto-thermal effect, on which the author has been closely connected for some years, provides a good example of some of the difficulties involved by this type of approach. It may be helpful to look upon the magneto-thermal effect as in some ways analogous to the Joule-Kelvin effect in gases, in which information on the atomic " structure " of a gas can be derived from the deviations from the perfect gas behaviour. Here an adiabatic expansion is replaced by an adiabatic change in magnetic field and the corresponding temperature change is measured (or alternatively the related quantity $(\partial I/\partial T)_H$; this for certain puposes is more convenient). Provided the changes in magnetization are *reversible*, the method of analysis is as follows. The change in temperature, usually written in the form of a heat change, ΔQ can be considered as made up of a part due to the change in intrinsic magnetization $\Delta Q'_i$ and the remainder due tone of the processes already mentioned, rotation of the magnetization etc., $\Delta Q'_b$ so that $\Delta Q' = \Delta Q'_b + \Delta Q'_i$. The quantity $\Delta Q'_i$ can usually be estimated without undue error so that the method of analysis is reduced to providing an explanation of the value of $\Delta Q'_b$ or of the coefficient $b'' = \Delta Q'_b / \int H \, \mathrm{d}I$; for instance, if only rotations of the magnetization vector are present b'' is given by $(T/K)(\mathrm{d}K/\mathrm{d}T)$ with K the anisotropy coefficient. A typical set of curves for nickel is shown in figure 1, and it will be seen that outside

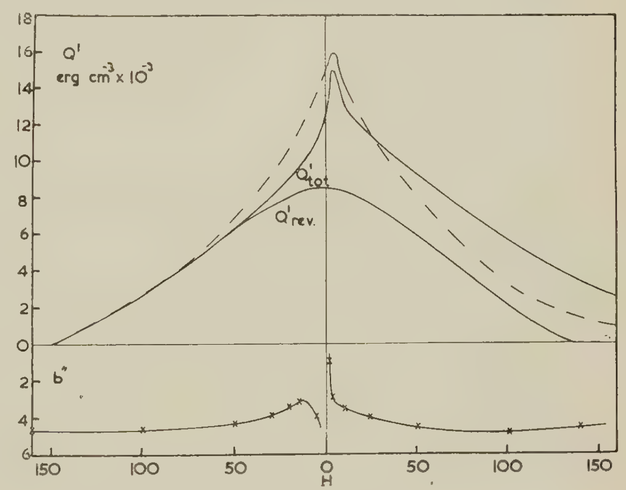


Fig. 1. — Magneto-thermal effect H in nickel. Q'_{rev} is heat measured under reversible conditions. Q'_{tot} includes both reversible and irreversible heat changes. — — — — –, Q'_{tot} measured by Bates and Davis on a similar specimen. The estimated value for b'' for rotation only is —4.5 (see table 1).

the hysteresis region the value of b'' is reasonably constant and approximately equal to that appro-

TABLE 1

Value of b'' when the change in magnetization is due to the single mechanism indicated

	Change in magnetostatic energy	Rotation Disperse field (inclusions)	Disperse field (stress)	Change in domain wall area
Iron	— 0.034	— 0.58	— 2.4	— 0.32
Nickel	— 0.148	— 4.5	+ 3.9	— 2.4
Cobalt	— 0.009	— 1.3	+ 1.7	— 0.64

priate for rotations. In the coercive region it is clear that rotational changes are of little importance and that other processes are taking place. Teale and Rowlands (1957), have made estimates of the value of b'' for a number of processes (see Table 1), provided only one such process is present. If this condition could be satisfied, the identification of the process would in many cases be possible. In particular the Néel disperse field mechanism gives for nickel and cobalt a value of b'' not only reasonably large, but of opposite sign to most of the other processes. It so happens however that the magnetic properties of most materials are such that one could hardly hope for one form of magnetic change to predominate in low field. In fact the future of the method would seem to lie in the provision of materials which will lend themselves to this method of analysis rather than in a generalized application. What is in many ways a development of the method of analysis (but not of the experimental method) has been developed by Gugan and Rowlands (1958) in an investigation of the change in magnetization with pressure, i.e. $(\partial I/\partial P)_H$ instead of $(\partial I/\partial T)_H$, and a coefficient d'' is obtained in much the same way as b''. It is difficult to say at present what are the possibilities of this method but the main requirement at the moment would seem to be dependable experimental values of $(\partial I/\partial P)_H$ measured under reversible conditions.

Finally there are the " direct " methods which have already proved to be probably the most fruitful in the branch of physics, the Bitter pattern method. The difficulty here is that with the standard techniques the limit of resolution is set by the maximum size of colloid particles, say 10^{-4} cm or more, whereas a resolution of about 10^{-5} cm is required ; both this and the polarized light method are of course limited by the resolving power of visible light. The application of electron microscopy to the problem by Craig, in which the colloid particles are deposited in a surface replica, has resulted in improvement in resolution but only to the extent allowed by the minimum size of the colloid and the further progress in this technique will be controlled by development in the production of the colloid. One is led naturally therefore to the direct application of electron microscopy as in the work of Germer (1942), and of Blackman and Grunbaum (1957) or possibly in the electron scanning technique (Smith and Oatley, 1955). Although there is here no problem of limited resolution the difficulties in the interpretation of the results are very great but is seems that any further developments in our knowledge of the domain structure of polycrystalline materials may well depend on our ability to make use of these techniques in work on single crystals.

REFERENCES

Blackman (M.) and Grunbaum (E.), *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **241**, 508.
Dijkstra (L. J.) and Wert (C.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 979.
Germer (L. H.), *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 295.
Gugan (D.) and Rowlands (G.), In the press, 1958.
Parker (R.), *Phil. Mag.*, 1956, **1**, 1133.
Teale (R. W.) and Rowlands (G.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B **70**, 1123.
Smith (K. D. A.) and Oatley (C. W.), *Brit. J. Appl. Phys.*, 1955, **6**, 391.
Williams (H. J.) and Shockley (W.), *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 178.

DISCUSSION

Mr. Kaczer. — 180° wall motion is not continuous as a whole but can be compared with the blowing up of a balloon having weak spots. Small portions of the wall move discontinuously forming " bubbles " on the walls. This kind of motion could explain the small volumes arrived at in Barkhausen jump experiments.

Mr. Teale. — It must be emphasized that the magnetothermal method of analysis of magnetization curves mentioned by Dr. Tebble and dealt with by Prof. Bates can be carried out using the theoretical expressions of Teale and Rowlands only if the magnetic specimen investigated conforms to a fairly simple model. Briefly this model is one in which magnetic magnetothermal changes result from changes of the intrinsic magnetization and from one other mechanism (e.g. rotations or domain wall movements). Under these circumstances the coefficient b'' (or c'') should be independent of H over the range of H concerned. It is therefore very important to be sure that the experimental results satisfy this condition if the theory is to be used for interpretation. As much care is needed in this direction for the low field analysis as has been taken in high fields.

The constants c'' given in Prof. Bates' paper, table II, column 6 correspond to domain wall motion impeded by disperse fields resulting from stress in the specimen. Disperse fields can also arise from non-magnetic inclusions and this gives rise to quite different theoretical values of c''. This latter mechanism may predominate in ferrites in low fields.

Mr. Tebble. — It is certainly necessary to be sure that the conditions assured in the theory are satisfied experimentally as indicated in Table I, the positive value for b'' in nickel and cobalt is obtained for the Néel field mechanism for stress only.

Mr. Bates (Comment). — At Nottinghem we have recently made measurements on H. C. R. alloy (grain orientated ; 50Fe, 50Ni) and found that a " dip " is obtained in low fields by the Nottingham method of measurement, but is not obtained with the Leeds method, in which $(\partial I/\partial T)_H$ is measured, We cannot account for this discrepancy at present.

MICROMAGNETICS : SUCCESSOR TO DOMAIN THEORY ?

By WILLIAM FULLER BROWN, Jr,
University of Minnesota, Minneapolis 14, U S A.

Résumé. — Dans la théorie des domaines, les notions de paroi et de domaine sont considérées comme fondamentales quand l'épaisseur et l'énergie d'une paroi ont été calculés. La présente communication concerne un calcul tridimensionnel complet et cohérent basé sur la notion de l'aimantation continue, calcul dans lequel on ne fait pas appel *a priori* aux notions de domaine et de paroi. Si ces derniers s'avèrent nécessaires, ils devront découler naturellement de la théorie. Les états d'équilibre stables sont les solutions d'un problème non linéaire à données aux limites. Ce problème a été résolu dans le cas à une dimension de la théorie classique des domaines, dans le cas où l'aimantation étant sensiblement constante, il est possible de faire une approximation linéaire, ainsi que dans certains autres cas non linéaires pouvant être résolus soit par une approximation de Ritz, soit numériquement par une machine à calculer électronique.

Abstract. — In domain theory, the domain and wall concepts are treated as fundamental as soon as the thickness and energy of a wall have been calculated. The alternative considered here is a complete, self-consistent, three-dimensional calculation based on the continuous-magnetization concept, in which domains and walls are not postulated ; when they are valid concepts, they must emerge automatically from the theory. The stable equilibrium states are solutions of a nonlinear boundary-value problem. This problem has been solved in the one-dimensional case of traditional domain theory, in linearizable cases of nearly uniform magnetization, and in special nonlinear cases amenable to a Ritz approximation or to numerical solution by high-speed computers.

In *domain theory*, we work with " domains " and domain " walls ". In *micromagnetics*, the distance scale is smaller ; the working concept is a magnetization $\mathbf{J} = J_s \mathbf{v}$ whose magnitude J_s is constant, but whose direction $\mathbf{v}(= \alpha\,\mathbf{i} + \beta\,\mathbf{j} + \gamma\,\mathbf{k})$ varies continuously with position. On the still smaller *atomic* scale, we speak of lattice sites and electron spins. At first, domains were merely postulated ; later the concept was refined and partly justified by calculations at the micromagnetic level. The resulting theory is full of logical gaps and contradictions. I wish to examine an alternative : direct operation at the micromagnetic level.

At this level we do not postulate domains ; we just assume a spatially variable $\mathbf{v}$. The problem of *micromagnetostatics* is to determine a function $\mathbf{v}$ that minimizes the potential energy [1], [2]

$$W = \int \left\{ \frac{1}{2} C[(\nabla\alpha)^2 + (\nabla\beta)^2 + (\nabla\gamma)^2] + w_1(x, y, z, \alpha, \beta, \gamma) - \mathbf{H}_0.\mathbf{J} - \frac{1}{2}\mathbf{H}'.\mathbf{J} \right\} d\tau. \quad (1)$$

Here $\mathbf{H}_0$ and $\mathbf{H}'$ are the parts of the magnetizing force $\mathbf{H}$ due respectively to external and to internal sources ; $d\tau$ is a volume element of the specimen. In an atomic interpretation, the C term is predominantly exchange energy, the w_1 term crystalline anisotropy energy, and the $\mathbf{H}_0$ and $\mathbf{H}'$ terms external and internal magnetic energy. $\mathbf{H}'$ must be calculated from $\mathbf{J}$ by potential theory.

Landau and Lifshitz [1] minimized W under constraints. They assumed a one-dimensional solenoidal variation of $\mathbf{v}$, with $\mathbf{H}_0 = 0$, and with prescribed values $\mathbf{v} = \pm\,\mathbf{i}$ at $z = \pm\,\infty$. To prescribe these values is to postulate a domain structure ; therefore such a calculation does not explain the origin of domains. Minimization without constraints for a finite specimen [2], leads to the partial differential equations

$$C(\gamma\,\nabla^2\alpha - \alpha\nabla^2\gamma) + J_s(\gamma\,H_x - \alpha\,H_z) - \left(\gamma\frac{\partial w_1}{\partial\alpha} - \alpha\frac{\partial w_1}{\partial\gamma}\right) = 0, \ldots, \quad (2)$$

and the boundary conditions

$$\gamma\frac{\partial\alpha}{\partial n} - \alpha\frac{\partial\gamma}{\partial n} = 0, \ldots ; \quad (3)$$

or in vector form

$$\mathbf{v} \times \left\{ C\,\nabla^2\mathbf{v} + J_s\,\mathbf{H} - \frac{\partial w_1}{\partial\mathbf{v}} \right\} = 0, \qquad \mathbf{v} \times \frac{\partial\mathbf{v}}{\partial n} = 0. \quad (4)$$

Since the minimization procedure generates its own boundary conditions, we are not at liberty to prescribe boundary values as was done by Landau and Lifshitz. Any solution of (4) makes W stationary, but not necessarily a minimum ; a stability test is also necessary.

By including dynamic terms, one gets a *dynamic generalization* of (4) [3]. Workers in ferromagnetic resonance might benefit by studying previous work in micromagnetostatics.

There are several possible procedures for attacking the nonlinear boundary-value problem (4). (*a*) Patch together different one-dimensional solutions in different regions. This is the method of traditional domain theory [4]. (*b*) Study cases in which **v** is almost uniform because of a large field or a large anisotropy ; then the transverse components of **v** are small, and Eqs. (4) become linear [2, 5]. (*c*) Assume a form for the function $\mathbf{v}(x, y, z)$ with undetermined parameters, and adjust them for minimum W. This is the Ritz method, used most systematically by Kondorskij [6]. (*d*) Attack the nonlinear problem directly by numerical methods; this requires high-speed computers [7].

In one important case, the linear equations of (*b*) are rigorous. This is the case of a *perfect ellipsoidal crystal*, initially magnetized along a principal axis coincident with a direction of easy magnetization ; one seeks to find how large a reversed field is necessary to upset the stability. My 1945 calculation by this method [8] predicted stability up to a rather large reversed field, in apparent contradiction to experiment. To resolve this paradox, Stoner [9] invoked imperfections ; but his suggestion has never been made quantitative. The paradox disappears in the case of *fine particles* ; here the theory fits in well with the concept of " single-domain " particles. Recently Shtrikman and I, working independently but cooperatively, have obtained precise stability criteria and calculated the nonlinear behavior after instability sets in. Thus we can now supplement the Stoner-Wohlfarth theory of uniformly magnetized particles [10] with a theory that says just how fine a particle must be to stay uniformly magnetized, and how it will behave if it is not quite that fine (cf. *fig.* 1) [7].

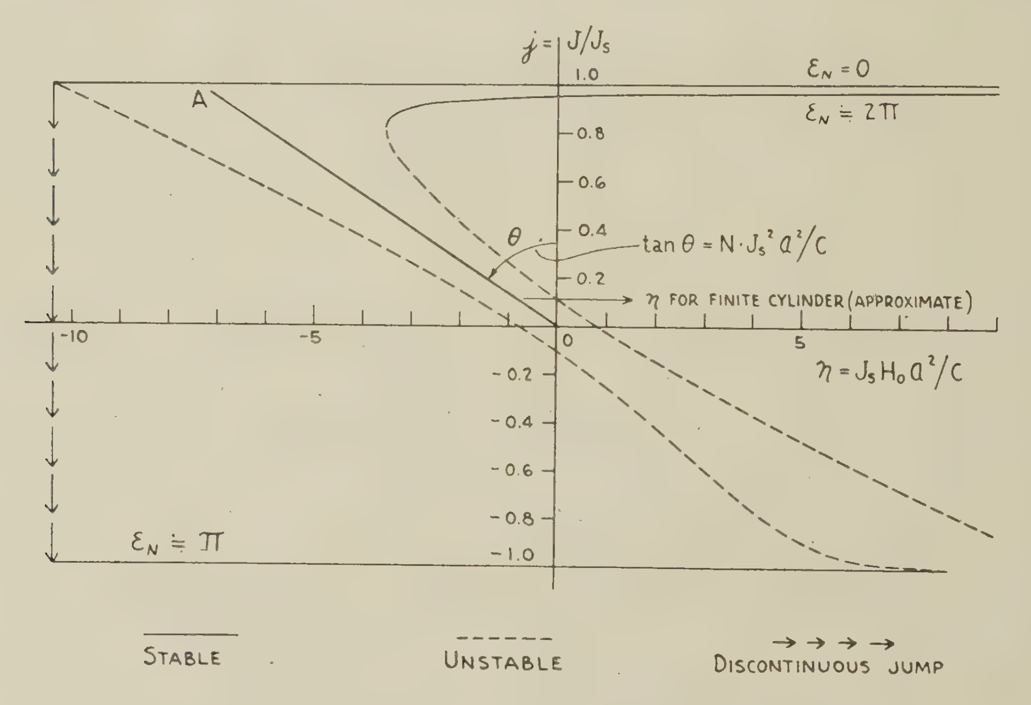


Fig. 1. — Theoretical magnetization curve of an infinite cylinder just too large for Stoner-Wohlfarth behavior. For discussion, see second reference 7.

But what about *a specimen of ordinary size*, for which there is still a paradox ? I believe that the theory correctly describes the behavior of a specimen of the type assumed—one with *no imperfections*. (However, the case of a perfect crystal with *magnetostrictive* properties requires introduction of surface energy terms that have never been completely investigated [11].) Let us therefore consider a specimen that contains *imperfections of random character*.

In the micromagnetics of fine particles, we made substantial progress when we separated our problem into two parts : first study the linear equations, then use the results of this study to select a special situation for nonlinear calculation. Let us try a similar technique here.

If the transverse deviation $\mathbf{u} = \alpha\,\mathbf{i} + \beta\,\mathbf{j}$ is small, it is sufficient to express W to the second order in $\mathbf{u}$. The anisotropy energy density $w_1(\alpha, \beta, \gamma) = w(\alpha, \beta)$ can then be written

$$W = w_0 + g_1\,\alpha + g_2\,\beta + \frac{1}{2}\,(g_{11}\,\alpha^2 + 2g_{12}\,\alpha\beta + g_{22}\,\beta^2), \tag{5}$$

where the g's now include terms that vary ran-

domly with position. The terms linear in α and β represent the transverse deviating forces $\mathbf{g} = g_1 \mathbf{i} + g_2 \mathbf{j}$ treated in references 2 ; the quadratic terms determine whether these forces increase or decrease with amount of deviation. The 1945 stability argument hinged on the fact that the quadratic form

$$2T = g_{11}\alpha^2 + 2g_{12}\alpha\beta + g_{22}\beta^2 + J_s H(\alpha^2 + \beta^2) \quad (6)$$

is positive definite as long as $-H$ is smaller than a certain value ($\simeq g_{ij}/J_s$). If the g_{ij} 's include random terms, there may be points in the specimen where the positive definiteness fails at much smaller values of $-H$; such points may serve as centers for nucleation of magnetization reversal. In this linear approximation,

$$\mathbf{u} = -\sum_n G_n \mathbf{u}_n / J_s(\varkappa_n + H), \quad (7)$$

where $\varkappa_n$ is the n th eigenvalue and $\mathbf{u}_n$ the corresponding normalized vector eigenfunction of the homogeneous boundary-value problem obtained by setting $\mathbf{g} = 0$, and where

$$G_n = \int \mathbf{g} \cdot \mathbf{u}_n^* \, d\tau \quad (8)$$

($\mathbf{u}_n^*$ = complex conjugate of $\mathbf{u}_n$). The solution (7) is unique as long as T is positive definite. Instability occurs when $-H$ reaches the smallest eigenvalue $\varkappa_0$; the deviation that then occurs starts as a small deviation of the form $\mathbf{u}_0$.

But this calculation is subject to an error not present in the perfect-crystal case. There $\mathbf{g} = 0$, and therefore $\mathbf{u} = 0$ until instability sets in. Here $\mathbf{g} \neq 0$; and before instability sets in, the transverse deviation $\mathbf{u}$ will in general have attained such a size that the linear approximation is no longer valid. In fact, for $H = -\varkappa_0$ Eq. (7) gives $\mathbf{u} = \infty$ unless $\mathbf{g}$ is orthogonal to $\mathbf{u}_0$ ($G_0 = 0$). A safer application of the linear theory is the following. Given random imperfections of a specified sort, we can use (7) to find which component G_n produces the largest effect within the linear range. We can then assume a disturbance that corresponds to this component alone, and carry out a nonlinear calculation by numerical methods. If we neglect the random components of g_{11}, g_{22}, and g_{12} and assume periodic boundary conditions the G_n 's become Fourier transforms. Thus in effect we are examining the spatial noise spectrum, selecting the part of it to which the small deviations are most sensitive, and retaining this part alone when we go on to consider large deviations.

In this way (tho only by considerable labor), we may hope to determine the conditions for nucleation of magnetization reversal. Such a theory regards *nucleation* as the essential irreversible process. Conventional coercivity theories bypass this problem and discuss hypothetical irreversible jumps of " walls ", assumed to be already nucleated. In the proposed theory, the existence of such walls and jumps either will follow from the nonlinear calculation or will be rejected as a myth.

Clearly micromagnetics is not yet ready to eject domain theory from the position that it now holds by default. But micromagnetics can at least formulate explicitly, and attack honestly, problems that domain theory evades. With the new digital calculators to help us, there is little excuse for resorting any longer to such evasion.

REFERENCES

[1] LANDAU (L.) and LIFSHITZ (E.), *Phys. Z. Sowjetunion*, 1935, **8**, 153. ELMORE (W. C.), *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 757.

[2] BROWN (W. F., Jr.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 736 ; 1941, **60**, 139.

[3] BROWN (W. F., Jr.), *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1959. MACDONALD (J. R.), *Proc. Phys. Soc.* (London), 1951, A **64**, 968. GILBERT (T. L.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1243 and Armour Res. Foundation Proj. n° A059, Suppl. Report, 1 May 1956.

[4] For reviews at three successive stages, see : BROWN (W. F., Jr.), *J. Appl. Phys.*, 1940, **11**, 160-172. KITTEL (C.), *Rev. Mod. Physics*, 1949, **21**, 541-583 (see also MCKEEHAN (L. W.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 745). KITTEL (C.) and GALT (J. K.), Solid State Physics, vol. 3 (Acad. Press, New York, 1956), pp. 437-564.

[5] HOLSTEIN (T.) and PRIMAKOFF (H.), *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 388. NÉEL (L.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1945, **220**, 738 and 814 and *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 184 and 193.

[6] KONDORSKIJ (E.), *Dokl. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1952, **82**, 365 ; *Izvest. Akad. Nauk*, S. S. S. R. ; *Ser. Fiz.*, 1952, **16**, 398.

[7] BROWN (W. F., Jr.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1479 ; *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 470. FREI, SHTRIKMAN and TREVES, *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 446. AHARONI (A.) and SHTRIKMAN (S.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1522.

[8] BROWN (W. F., Jr.), *Rev. Mod. Physics*, 1945, **17**, 15.

[9] STONER (E. C.), *Repts. Progr. Phys.*, 1950, **13**, 83, esp. p. 116.

[10] STONER (E. C.) and WOHLFARTH (E. P.), *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), 1948, A **240**, 599. For some generalizations see BROWN (W. F., Jr.) and MORRISH (A. H.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1198.

[11] HAYASHI (T.), *Z. Physik*, 1931, **72**, 177. POWELL (F. C.), *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1931, **27**, 561 ; BROWN (W. F.), Jr.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 131.

DISCUSSION

Mr. Nagamiya. — Without knowing your interesting calculation, I have been trying to find the nucleation field for a spherical specimen (anisotropy axis parallel to the applied field). The variational equation was linearized and a particular case where the magnetization deviates as a function of the position in a plane containing the applied field was examined. A more general case is being investigated.

Mr. Brown. — The difficulty with the sphere is that the partial differential equations are awkwardly anisotropic. I found solutions only for a uniform deviation and for the magnetization-curling mode ; other modes may also be important. Results of a more complete investigation would be interesting.

Mr. Dreyfus. — In variational problems one generally deals with continuous and continuously derivative functions (class C functions). Don't you think it is impossible to get any information on discontinuous functions (which are supposed to represent domains) by starting only from continuous functions as you tried in your determination of coercitive field in an ellipsoid ?

Mr. Brown. — It is true that nonlinear partial differential equations sometimes have discontinuous solutions. In our problem the physical requirement of finite exchange energy precludes an actual discontinuity of direction ; the " discontinuities " of domain theory are therefore regarded in the Landau-Lifshitz interpretation as approximations. In a numerical calculation by a finite-difference approximation, the mathematical difficulties you mention do not occur ; there, is, of course, uncertainty how well the finite-difference approximation represents the continuous-range problem, but there is also uncertainty how well the latter represents the physically correct description at the atomic level. From this point of view the finite-difference approximation may even be a better one. I agree that there are many unanswered questions here. In the linear stability calculation, I think the situation is essentially the same as in a calculation of elastic stability.

Mr. Jacobs. — I would like to call to the attention of the Congress an abstract of a paper presented to the *Amer. Phys. Soc.* (June 1958) by my colleagues R. W. de Blois and C. P. Bean, entitled " Nucleation of Ferromagnetic Domains in Iron Whiskers ". They observe nucleation field up to 480 Oe for the reversal of magnetization in regions of nearly perfect iron whiskers about 5 μ thick. This is near the theoretical limit $2K_1/M_2$ ($\approx$ 510 Oe for iron) for the coercive force due to magnetocrystalline anisotropy.

Mr. Brown. — It is a satisfaction to see experiment finally verifying theory, especially as the outcome of my 1945 calculation was at the time rather startling.

Mr. Shtrikman (Remark). — Our group at Rehovoth has studied the influence on the nucleation field of certain defects, as for instance a cylindrical inclusion whose axis is perpendicular to the easy axis, or a region of zero anisotropy. The larger defects possible in larger particles could explain the decrease of coercive force with increasing size.

DOMAIN CONFIGURATIONS IN CUBIC CRYSTALS OF POSITIVE ANISOTROPY WITH SUPERIMPOSED UNIAXAL ANISOTROPY (1)

By J. O. ARTMAN * and S. FONER **,

* Gordon McKay Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.
now at Applied Physics Laboratory, The Johns Hopkins university, Silver springs, Maryland, U. S. A.
** Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington, Mass.

Résumé. — On donne une analyse des configurations des domaines magnétiques pour un monocristal cubique d'anisotropie positive ayant une anisotropie uniaxiale superposée. On prévoit les configurations pour une substance monodomaine ou multidomaine en fonction de la grandeur et de la direction du champ appliqué. On développe des critères de transition entre ces deux configurations. Cette analyse est confrontée avec les données magnétiques obtenues sur un monocristal de ferrite de Co soumis à une trempe magnétothermique. Les résultats sont en bon accord avec les modèles proposés.

Abstract. — An analysis of domain configurations for a cubic crystal of positive anisotropy with superimposed uniaxial anisotropy is given. Various multi- and single-domain configurations are predicted as a function of magnitude and direction of applied field in terms of the magnetic parameters. Criteria for transitions between these configurations are given. The analysis is applied to magnetic data for magneto-thermally annealed single-crystal cobalt ferrite. Agreement with the proposed models is obtained.

Introduction. — In this paper an analysis of domain configurations is given for a cubic crystal of positive anisotropy with superimposed uniaxial anisotropy. It is shown that a relatively small uniaxial contribution markedly modifies the ordinary cubic domain structures. Based on energy considerations, the various domain configurations are predicted as a function of magnitude and direction of applied field, and criteria for transitions between these configurations are given. The results in the form of magnetization versus applied field are directly applicable to magnetization data obtained by the authors [1] for magnetothermally annealed cobalt ferrite. Agreement with the proposed models is briefly indicated.

Magnetization curves for the principal directions. — We will consider a spherical specimen of a cubic crystal which, in addition to the usual positive cubic anisotropy, has a positive uniaxial anisotropy with respect to [100]. The principal magnetic directions, along which magnetization to saturation can be effected, are thus [100], [010], [001] and [011]. [100] is an " easy " easy direction ; [010] and [001] are " hard " easy directions. We will assume that the domain structure in the demagnetized state consists of a distribution of antiparallel domains oriented along [100], separated by 180° Bloch walls.

When a magnetic field **H** is applied along [100], the magnetization **M** is given by $\mathbf{M} = 3\mathbf{H}/4\pi$ for $\mathbf{H} \leqslant 4\pi\, \mathbf{M}_s/3$, $\mathbf{M} = \mathbf{M}_s$ for $\mathbf{H} \geqslant 4\pi\, \mathbf{M}_s/3$. This sharp rise in **M** is characteristic of free wall motion in which incremental **H** and $4\pi\, \mathbf{M}/3$ cancel, thus maintaining the internal field at zero for $\mathbf{H} \leqslant 4\pi\, \mathbf{M}_s/3$.

When **H** is applied along [010] or [001] a more complicated characteristic is found. At first **M** rises slowly due to rotation ; then, because of free wall motion which begins at a critical field $\mathbf{H}_c$, **M** rises steeply to $\mathbf{M}_s$. The magnetic behavior of the crystal can be deduced from examination of the free energy. For our purpose we need consider only anisotropy, magnetostatic and demagnetizing energy contributions. A general expression for the free energy per unit volume of a multi-domain structure, consisting of two domain varieties in which the domain walls are perpendicular to the (100) plane, is therefore

$$\begin{aligned} F = {} & \frac{(1+v)}{8} K_{1C}[\sin^2(2\theta_1) + \sin^4\theta_1 \sin^2(2\varphi_1)] \qquad (1) \\ & + \frac{(1-v)}{8} K_{1C}[\sin^2(2\theta_2) + \sin^4\theta_2 \sin^2(2\varphi_2)] \\ & + \frac{(1+v)}{2} K_{1U}\sin^2\theta_1 + \frac{(1-v)}{2} K_{1U}\sin^2\theta_2 \\ & - \frac{1}{2} M_s H \{ \cos\Psi[(1\ v)\cos\theta_1 + (1-v)\cos\theta_2] \\ & \quad + \sin\Psi[(1+v)\sin\theta_1\cos(\Phi-\varphi_1) \\ & \quad + (1-v)\sin\theta_2\cos(\Phi-\varphi_2)] \} \\ & + \frac{(1-v^2)}{2}\pi\, M_s^2[\sin\theta_1\cos(\varphi_1-\alpha) \\ & \quad - \sin\theta_2\cos(\varphi_2-\alpha)]^2 \\ & + \frac{1}{6}\pi\, M_s^2 \{ [(1+v)\cos\theta_1 + (1-v)\cos\theta_2]^2 \\ & \quad + [(1+v)\sin\theta_1\sin\varphi_1 + (1-v)\sin\theta_2\sin\varphi_2]^2 \\ & \quad + [(1+v)\sin\theta_1\cos\varphi_1 + (1-v)\sin\theta_2\cos\varphi_2]^2 \} \end{aligned}$$

(1) The research reported in this document was supported by the U. S. Air Force and by the Joint Services under contracts with Harvard University and was supported jointly by the Army, Navy, and Air Force under contract with Massachusetts Institute of Technology.

where K_{1C} and K_{1U} are the first order cubic and uniaxial anisotropy constants, and $(1 \pm v)/2$ are the relative volumes of type 1 and 2 domains. The magnetization orientation is specified by θ and $\varnothing$, the colatitude with reference to [100] and the longitude with reference to (001) respectively. The orientation of **H** is given by colatitude Ψ and longitude Φ. The orientation of the perpendicular to the domain walls is specified by the longitude α. For the [010] case, $v = 0, \Psi = \Phi = \pi/2$. We assume $\alpha = \pi/2$. For equilibrium $\partial F/\partial\theta_1 = \partial F/\partial\theta_2 = \partial F/\partial\varphi_1 = \partial F/\partial\varphi_2 = 0$, yielding $\varphi_1 = \varphi_2 = \pi/2$, $\theta_1 + \theta_2 = \pi$. The domains thus rotate from [100] toward **H** in a symmetrical manner. From the equilibrium relations we have

$H = 2f(1 - 2f^2)K_{1C}/M_s + 2fK_{1U}/M_s + 4\pi\ M_s\ f/3$ where the fractional magnetization

$$f \equiv M/M_s = \sin\ \theta_1.$$

For $f^2 < 1/2$, we have

$$H = 2f(K_{1C}/M_s + K_{1U}/M_s) + 4\pi\ M_s\ f/3. \qquad (2)$$

Equation (2) specifies the initial portion of the M vs H curve. As H increases, the structure in which **M** is parallel to **H** becomes energetically favored over the existing one. At a critical field value, a small region of the crystal " flips " into alignment with **H**. As **H** increases further the fractional crystal volume in which **M** is parallel to **H** will grow by domain wall motion. The increment in applied field ΔH counterbalances the increment in demagnetizing field $\Delta(4\pi\ M/3)$, the internal field H_i remaining constant at the critical value H_c; the orientation of the " unflipped " portion of the crystal remains constant. The critical field H_c follows from consideration of the free energy of a small portion of the crystal before and after it " flips " :

$$F_{\text{before}} = F_{\text{after}}$$

$$F_{\text{before}} = \frac{1}{4} K_{1C} \sin^2 (2\theta) + K_{1U} \sin^2 \theta - M_s H_i \sin \theta \qquad (3)$$

$$F_{\text{after}} = K_{1U} - M_s H_i + \text{Demagnetizing Energy}$$

$$M_s H_i = K_{1C}^2 \sin \theta\ (1\text{-}2 \sin^2 \theta) + K_{1U}\ 2 \sin \theta$$

$$\text{Demagnetizing Energy} \sim \pi\ M_s^2(1 - \sin^2 \theta).$$

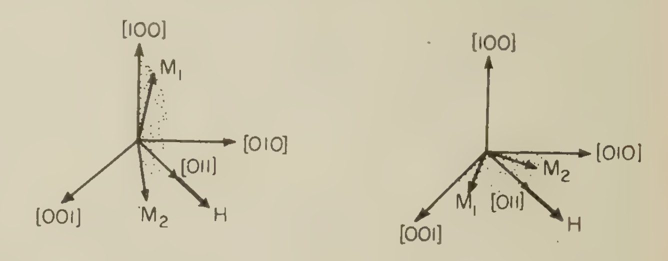
In the absence of a specific model the demagnetizing energy term has been estimated to fit experimental data. From equation (3)

$$f_{\text{critical}} \equiv (\sin\ \theta)_{\text{critical}} \simeq \frac{K_{1U}/M_s + \pi\ M_s}{2\,K_{1C}/M_s}$$

$$H_c \simeq 2f_{\text{crit}}[K_{1C}/M_s + K_{1U}/M_s + 4\pi\ M_s/3] \qquad (4)$$

$$H(M = M_s) = H_c + 4\pi\ M_s/3\ (1 - f_{\text{crit}}) \simeq 4\pi\ M_s/3 + 2f_{\text{crit}}[K_{1C}/M_s + K_{1U}/M_s + 2\pi\ M_s/3].$$

When **H** is directed along [011] a still more complicated behavior is observed. Low and high field domain rotation regions, shown in Fig. 1, are separated by a steep transition region. The low field



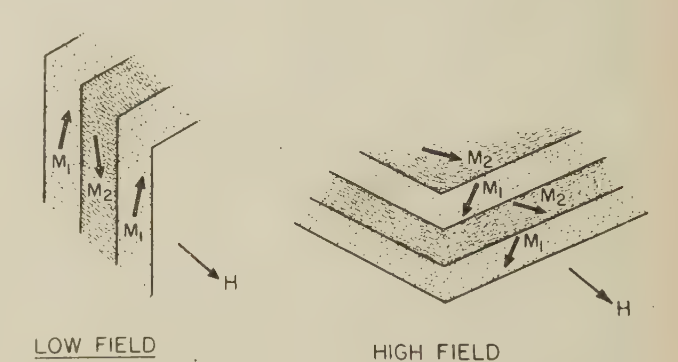


Fig. 1. — Magnetization and domain configurations for **H** along [011].

analysis is similar to the [010] case. Equation (1) applies with $v = 0$, $\Psi = \pi/2$, $\Phi = \pi/4$. We assume $\alpha = \pi/4$. At equilibrium $\varphi_1 = \varphi_2 = \pi/4$ $\theta_1 + \theta_2 = \pi$, $\quad H = 2f\left(1 - \frac{3}{2}f^2\right) K_{1C}/M_s + 2fK_{1U}/M_s + 4\pi\ M_s\ f/3$ where $f = \sin\ \theta_1$. Once again the domains rotate symmetrically from [100] toward **H**. For small f values this H vs f relation is indistinguishable from Eq. (2).

A new multi-domain structure for **H** along [011] must be postulated at high fields. The two magnetization orientations are on either side of **H** in the (100) plane. The domain walls also lie in (100) planes. Equation (1), with $v = 0$, $\Psi = \pi/2$, $\Phi = \pi/4$, still applies if we use

$$\frac{1}{2}\pi M_s^2(\cos\ \theta_1 - \cos\ \theta_2)^2$$

for the $\frac{1}{2}\pi M_s^2[\ldots.]^2$ domain demagnetizing energy term. At equilibrium, $\theta_1 = \theta_2 = \pi/2$ $\varphi_1 + \varphi_2 = \pi/2$; the domains rotate symmetrically toward **H**. We find that for

$$f < 1, \qquad H = 2f(2f^2 - 1)\ K_{1C}/M_s + 4\pi\ M_s\ f/3.$$

$$\text{where } f \equiv \cos\left(\frac{\pi}{4} - \varnothing_1\right) = M/M_s$$

$$f = 1, \qquad H \geqslant 2K_{1C}/M_s + 4\pi\ M_s/3. \qquad (5)$$

In the [011] transition region the low field domain structure is transformed into the high field structure by a combination of wall motion and domain rotation. The value of H_c for [011] can be shown to be greater than that for [010] given in Equation (4).

Magnetization curves in other directions. — If the direction of **H** in the (100) plane is chosen intermediate between [011] and [010], a magnetization curve of composite character is found. For small f values, the low field behavior in all cases is still adequately described by Equation (2). The H_c values lie between the [011] and [010] values. Unless **H** is parallel to [011] no multi-domain structure can occur at high fields.

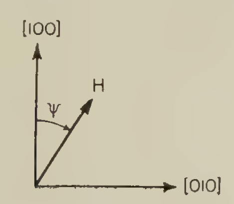
When **H** is in the (001) plane, in directions other than [100] or [010], complicated patterns can occur. The free energy is given by Equation (1) with $\Phi = \alpha = \pi/2$. Initially both domain rotation and wall motion are present. Following Smit and Beljers' model [2], we assume that the domain walls move sufficiently to maintain the net internal field along [100] at zero.

Hence

$$H \cos \Psi = 4\pi\ M_s/3 . 1/2 [(1 + v) \cos \theta_1 + (1 - v) \cos \theta_2] \tag{6}$$

where type 1 domains are favored by **H**. From the equilibrium conditions, $\theta_1 + \theta_2 = \pi$, $\varphi_1 = \varphi_2 = \pi/2$: the domains rotate symmetrically away from [100] as shown in Fig. 2. Then

$$H \sin \Psi = 2f(1 - 2f^2)\ K_{1C}/M_s + 2fK_{1U}/M_s + 4\pi\ M_s\ f/3,$$
$$f = \sin \theta, \tag{7}$$
$$M_H = \frac{3}{4\pi} H \cos^2 \Psi + M_s \sin \Psi f \tag{8}$$



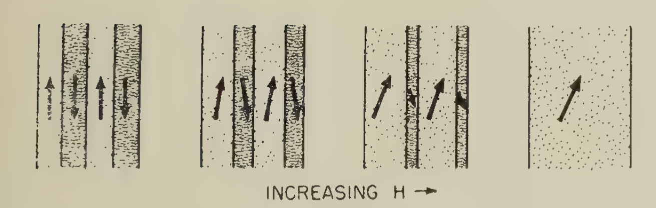


Fig. 2. — Variation of magnetization orientation and domain thickness, **H** in (001).

where M_H is the magnetization observed along **H**. For small rotations, the f^2 term in Equation (7) can be neglected yielding

$$f_H = \left(\frac{\cos^2 \Psi}{\frac{4\pi}{3} M_s} + \frac{\sin^2 \Psi}{2K_{1C}/M_s + 2K_{1U}/M_s + 4\Pi\ M_s/3} \right) H,$$
$$f_H = M_H/M_s. \tag{9}$$

The magnetization characteristic changes abruptly for $H = H_{d.e.}$ when the unfavored domains are completely eliminated at $v = 1$. From Equations (6) and (9) :

$$H_{d.e.} = \frac{4\pi\ M_s/3(2K_{1C}/M_s + 2K_{1U}/M_s + 4\pi\ M_s/3)}{\cos \Psi \left[\left(\frac{4\pi}{3} M_s \tan \Psi \right)^2 + (2K_{1C}/M_s + 2K_{1U}/M_s + 4\pi\ M_s/3)^2 \right]^{1/2}} \tag{10}$$

After domain elimination, the usual (001) plane results for a single domain obtain :

$$H \sin (\Psi - \theta) = \frac{1}{2} (K_{1C}/M_s) \sin 4\theta + (K_{1U}/M_s) \sin 2\theta \tag{11}$$
$$M_H = M_s \cos (\Psi - \theta).$$

For H sufficiently greater than $H_{d.e.}$, and for $\Psi > \pi/4$ the single domain structure becomes unstable. A new single domain structure in which $\theta > \Psi$ will eventually develop. The details of the transition between these two single domain structures will be given elsewhere.

Experimental results. — Magnetization data on a magnetothermally annealed sample of cobalt ferrite have been reported briefly by us [1]. The data for the principal directions are summarized in Fig. 3. From the high and low field portions of the [011] curve, K_{1C}/M_s and K_{1U}/M_s were obtained by substitution into equations (2) and (5). Because K_{1U} was appreciable, its influence on the

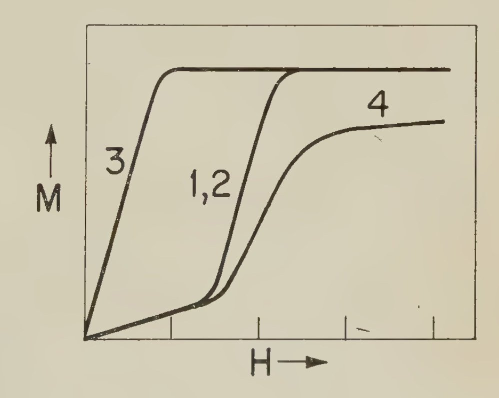


Fig. 3. — Magnetization M, vs applied field H for a single crystal heat-treated cobalt ferrite sphere at 300 °K. The applied field varies from zero to 8 kilo-oersted. $M_s = 400$ gauss/cm³. Directions 1, 2, 3, and 4 correspond to [001], [010], [100] and [011] respectively.

magnetic properties was extreme, thus permitting accurate comparisons with the theoretical predictions. All the magnetic data were consistent with these values of K_{1C}/M_s and K_{1U}/M_s and the present analysis. In addition the curves in the (100) plane showed the expected characteristics. In the (001) plane, domain elimination was observed as predicted by Equation (10).

Added remark :

The " flipping " concept would aid in removing an anomaly in the theoretical magnetization curve along [111] for a cubic crystal with positive anisotropy. As drawn on page 23 in Stewart, [3] for example, the magnetization versus magnetic field curve curls *back* from the end of the 3-vector (M parallel to H) line. The experimental data cited by Stewart are monotonic in M versus H, not showing any such retrograde behavior.

REFERENCES

[1] Artman (J. O.) and Foner (S.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, Ser. II, **2**, 22. Foner (S.) and Artman (J. O.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 443. A detailed paper by Foner (S.) and Artman (J. O.), is preparation.

[2] Smit (J.) and Beljers (H. G.), *Philips Research Rep.*, 1955, **10**, 113.

[3] Stewart (K. H.) Ferromagnetic domains, 1954, Cambridge University Press.

DISCUSSION

Mr. Hirsch. — According to Equation (4) for the critical value f of the reduced magnetization, I see that the uniaxial magnetic anisotropy constant must be of the same order of magnitude as the magnetocrystalline anisotropy constant. What is the supposed nature of the uniaxial anisotropy ? It is known that the magnetocrystalline anisotropy in the case of cobalt ferrites is very large at low temperatures. I think that stresses can not induce a large uniaxial anisotropy at low temperatures.

Mr. Artman. — From the point of view of this communication, the nature of K_{1U} is immaterial since the analysis is phenomenological. It is not at all necessary that K_{1U} be of the same order of magnitude of K_{1C}. The essential requirement is that K_{1U} exist.

In our previous publication in the *Journal of Applied Physics* (our reference n° 1) we gave some numerical data which do not appear in the present communication. At 300 °K, we found $K_{1C} = 3.0 \times 10^6$ erg/cm³ and $K_{1U} = .52 \times 10^6$ erg/cm³ so that $K_{1C}/K_{1U} \simeq 6$. Although K_{1U} increases much mose rapidly than K_{1C} as the temperature is lowered, K_{1U} still remains smaller than K_{1C} For instance at 4.2 °K, $K_{1C} = 19.0 \times 10^6$, $K_{1U} = 8.9 \times 10^6$, $K_{1C}/K_{1U} \simeq 2$.

In reference n° 1, we have suggested that since the magnetostriction of these crystals is extremely large K_{1U} may be attributed, at least in part, to magnetoelastic energy due to strains caused by precipitates of a second phase. Although metallurgical evidence for the occurrence of precipitates in crystals heat-treated *in a manner similar to ours* is inconclusive, we believe that serious consideration should be given to this mechanism.

Mr. Foner. — We wish to emphasize the effect of even a small K_{1U} on the magnetization processes. since the initial domain configuration is then quite different from the usual cubic distribution. When the uniaxial term is included, the magnetization curves are complex, and some care must be used in analyzing such data, e.g. in polycrystalline materials.

A STUDY OF FERROMAGNETIC DOMAINS IN PERMINVAR POSSESSING A RECTANGULAR HYSTERESIS LOOP

By E. W. LEE,
University of Nottingham, England.

Résumé. — Cette communication résume les résultats d'une série d'expériences qui avaient pour but l'étude des domaines élémentaires dans un alliage « Perminvar » et dans un ferronickel de composition 65 % Ni, 35 % Fe, ces alliages possédant, tous les deux, des cycles d'hystérésis rectangulaires après un recuit dans un champ magnétique. L'utilisation de l'effet Kerr nous a permis de constater que les domaines, dans un échantillon annulaire désaimanté sont eux-mêmes annulaires et d'une largeur voisine de 1 mm. Les mesures de la perméabilité réversible indiquent que les parois sont retenues par des forces intérieures très importantes. Dans les champs forts et alternatifs c'est le déplacement radial d'une seule paroi qui produit l'aimantation observée.

Abstract. — A brief account is given of a series of investigations directed towards understanding the properties of the elementary domains in " Perminvar " and 65/35 Nickel-Iron, which acquire rectangular hysteresis loops after being annealed in a magnetic field. Investigations using the magnetic Kerr effect show that in a " demagnetized " state, annular rings of these materials contain annular domains about 1 mm wide. Reversible permeability measurements indicate that the domain walls are very strongly held by internal forces. At high inductions magnetization takes place by radial movement of a single wall from the inner edge.

1. **Introduction.** — Ferromagnetic materials possessing a rectangular B-H loop are of interest because of their application as storage elements in magnetic memory arrays. Those in which the rectangular B-H loop is a consequence of uniaxial anisotropy induced by annealing in a magnetic field are important on account of the simple domain structure which they possess. Bitter pattern investigations by Williams and Goertz [1] showed that an annular ring of Perminvar, annealed in a circular magnetic field, usually contains only two or three domains separated by circular 180° walls concentric with the edges of the specimen. In consequence of the simple domain structure, the process of magnetization is simple and the theoretical consequences of a simple domain model have a greater relevance to the experimentally observed behaviour than is the case with more complicated multi-domain materials.

The object of this work is to investigate as fully as possible the domain structure and domain behaviour in materials of this type. The two materials chosen were Perminvar (45 % Ni, 30 % Fe, 25 % Co) and 65/35 Ni-Fe. Unless otherwise stated all the specimens were in the form of annular rings 2.54 cm external and 2.04 cm internal diameter. After a suitable magnetic anneal each specimen developed the anticipated rectangular B-H loop.

2. **Domain structure.** — The domain structure in these materials was investigated using the magnetic Kerr Effect technique described by us [2]. In this method a small rectangular image (light probe) is focussed on to the surface of the specimen under investigation. The reflected beam is passed through a polarising element and is collected by a photomultiplier. If a small alternating field is applied to the specimen the domain walls oscillate, and if an oscillating domain wall traverses the probe the output of the photomultiplier is lightly modulated. The presence of an alternating component in the photomultiplier output can then be taken as evidence of an oscillating domain wall. This method, though limited to

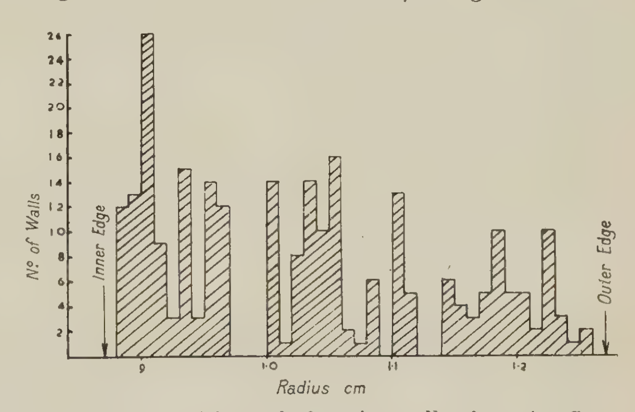


Fig. 1. — Position of domain wall after A. C. demagnetization.

the investigation of materials with a coarse domain structure, has the advantage of requiring no special preparation of the surface since imperfections merely produce a steady signal which is subsequently removed.

The domain structure of these specimens was investigated (*a*) after the magnetic anneal, (*b*) after demagnetization by gradual reduction of an alternating field and (*c*) at remanence. In the first case the rings contained a small number of domains

varying from two to six. The domain walls were found to extend throughout the thickness of the rings and in the case of the 65/35 Ni-Fe alloy there is evidence of a systematic variation in the average number of walls with the thickness of the specimen. In Perminvar a similar domain structure was observed after demagnetizing by gradual reduction of a 50 c/s alternating field. However, repetition of the procedure always brings about a structure slightly different from the previous one. Fig. 1 shows the results of 50 successive demagnetizations during which the maximum number of walls observed was eight and the minimum three. It was not ascertained that each " demagnetized state " actually possessed zero intensity of magnetization. It is evident that the walls have a certain preference for some parts of the specimen and rarely come to rest in others. This point is taken up later. At remanence traces of walls could sometimes be seen near the inside edge but these were more like large Néel spikes than circular walls.

3. **Reversible permeability and losses in Perminvar.** — Measurements of reversible permeability and losses were made using an A. C. bridge operating at 2.7 kc/s at which frequency eddy-current screening effects are small. Fig. 2 shows

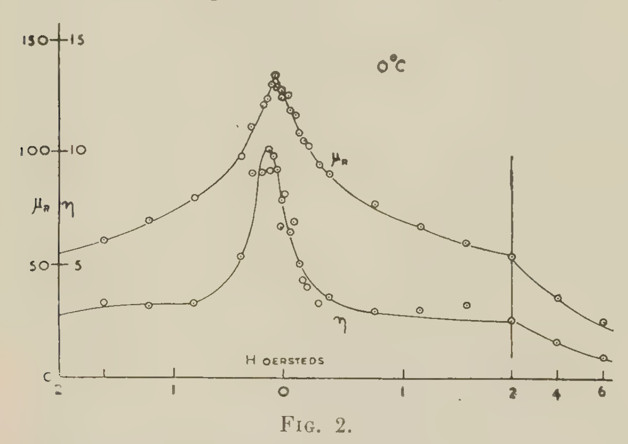


Fig. 2.

the results obtained at room temperature. Measurements taken at —183 °C and 100 °C gave results not appreciably different from those at room temperature. The reversible permeability is always small but varies with field in a manner similar to that observed in normal materials. The losses were found to vary with frequency like eddy-current losses and so it is convenient to express the results in terms of a dimensionless ratio, η, of the observed losses to those calculated from classical eddy-current theory which assumes a uniform scalar permeability. At remanence μ_R and η are observed to be almost independent of temperature as shown in Fig. 3. As may be seen η is significantly greater than unity, indicating that even in the absence of a circular domain wall, magnetic processes occur which are sufficiently important to contribute a reversible permeability of about 100, a permeability moreover which must be sufficiently non-uniform to account for the observed values of η.

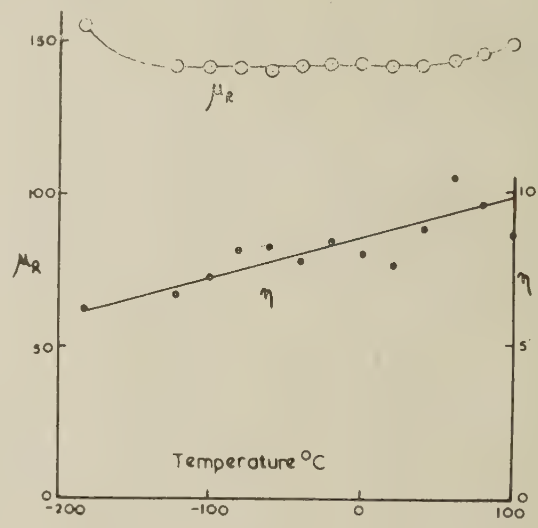
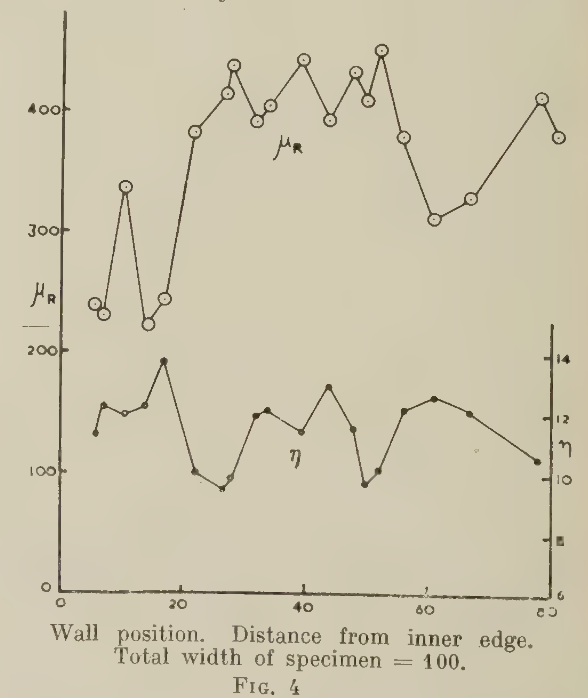


Fig. 3. — μ_R and η at remanence.

To investigate the effect of a circular wall the specimen was saturated and a wall nucleated by a small pulsed field obtained from a condenser discharge. That this procedure does nucleate a single wall was verified by use of the Kerr effect. The



Wall position. Distance from inner edge. Total width of specimen = 100.
Fig. 4

position of the wall was determined by saturating the specimen and comparing the deflection on a ballistic galvanometer with that obtained when the saturation magnetization was reversed. Results are shown in Fig. 4. A wall seems to be nucleated

and pushed to a position of only metastable equilibrium by this process since it was observed that when small exciting fields were applied to the specimen μ_R was of the order 400 as shown in Fig. 4. Larger exciting fields caused a sharp and always irreversible drop in μ_R. The effect of the nucleated wall is to increase both μ_R and η. However, in neither is the increase very great and it must be inferred that the wall is strongly held by internal forces.

Our tentative interpretation of these results is as follows. Close examination of the powder patterns obtained on Perminvar [1] shows that the domain walls are not truly circular but consist of a number of short straight segments. It is now known [3, 5] that the effect of a magnetic anneal is to induce uniaxial anisotropy with an energy minimum lying between one of the symmetry axes of the crystal and the direction of the annealing field. Consequently the domain wall must be very nearly plane within a single crystal grain. The domain wall traverses the grain boundaries changing direction as it does so to comply with the requirements of the induced anisotropy. Thus it seems likely that there exist a large but finite number of stable wall positions and that the wall is not free to take up intermediate positions. This is in agreement with the results of the demagnetization experiments. It also means that the positional free energy of the wall is not derivable from a conservative internal field. As pointed out by Stewart [6] not only is a conservative internal field conceptually inadmissible but as demonstrated by Rodbell and Bean [7] it predicts behaviour which is not observed in practice. The above hypothesis also explains another observation so far not mentioned. Our Kerr effect measurements indicated quite clearly that in the presence of a small alternating field the amplitude of oscillation of the circular wall is not the same at all points on the wall. This is to be expected since the restoring force on the wall will at any point be determined, at least partly by the orientation of the crystal grain at that point and this will vary from point to point round the wall. On this view the contribution to μ_R at remanence comes from rotation of the domain vectors within the crystal grain against the uniaxial anisotropy. This permeability will, for reasons already given, be sufficiently non-uniform to account for the observed values of η.

4. **Losses in 65-35 nickel iron.** — As pointed out by Williams, Shockley and Kittel [8] the eddy-current losses in a material with large domains and in which the permeability is non-uniform should be much higher than those calculated assuming a uniform permeability. In a rectangular specimen of width $2L$ and thickness d it may be shown that

$$\eta \approx \frac{3L}{pd}$$

where p is the number of walls. In Perminvar the observed value of η, though greater than unity, is not nearly as large as anticipated because the mobility of the walls is low and most of the permeability arises elsewhere. In 65/35 Nickel-Iron the wall mobility is much higher and so are the losses. Fig. 5 shows the measured values of η, obtained

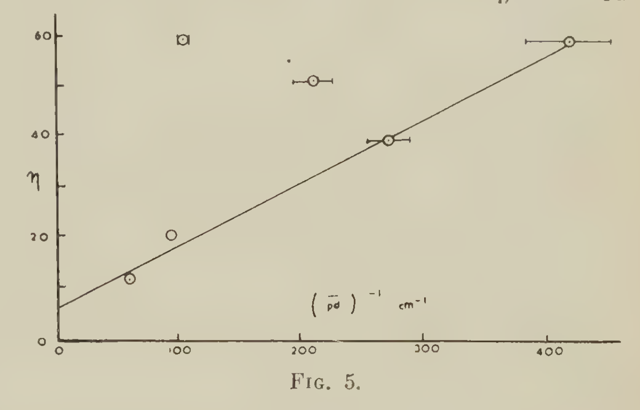


FIG. 5.

using a stack of specimens, as a function of $(pd)^{-1}$, p being the average number of domain walls (determined from Kerr effect measurements) in each specimen in the stack. The anticipated linear relation is obeyed but the slope of the line is less than calculated by a factor of about 4. This indicates as with Perminvar a considerable contribution to the permeability from processes other than the movement of circular walls.

5. **Magnetization at high induction in Perminvar.** — If the alternating field applied to these specimens is increased in magnitude the characteristic

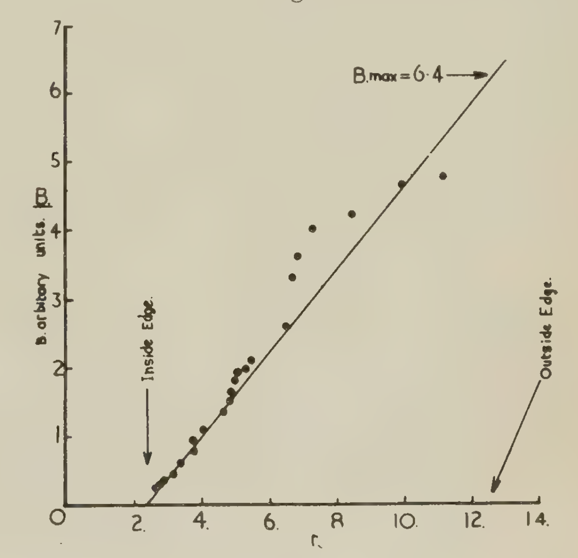


FIG. 6. — En abcisses est r mesuré en mm.

rectangular B-H loop appears and in this case the magnetization seems to come predominantly from radial movement of a single wall from the inside

edge outwards. This was investigated using a specimen 2.54 cm outside diameter and only 4 mm internal diameter. The maximum excursion of the wall from the inside edge was measured at 80 c/s using the Kerr effect and this was compared with the change in induction measured on an oscilloscope. If magnetization takes place by movement of a single wall there should be a simple relation between the distance moved by the wall and the observed change in induction similar to that observed by Williams and Shockley [9] in a picture frame single crystal of Si-Fe. Fig. 6 shows the results obtained. The slope of the line is calculated from the maximum change in induction (i.e. saturation) and the difference in external and internal radii of the specimen. At low inductions all the points lie on the line but a high inductions the experimental points tend to lie above it. This is caused by nucleation and movement of an additional wall from a point near the outside edge, behaviour already inferred by Rodbell and Bean [7] from switching time measurements.

Acknowledgements. — The experiments were carried out by Mr. D. R. Callaby and Mr. A. G. H. Troughton in the laboratory of Professor L. F. Bates to whom thanks are due for advice and interest.

REFERENCES

[1] Williams (H. J.) and Goertz (M.), *J. Appl. Physics*, 1952, **23**, 316.
[2] Lee (E. W.), Callaby (D. R.) and Lynch (A. C.), *Proc. Phys. Soc.*, 1958, **72,** 233.
[3] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 225.
[4] Taniguchi (S.), *Sc. Rep.*, RITU, 1955, A **7**, 269.
[5] Chikazumi (S.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1956, **11**, 551.
[6] Stewart (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1950, **27**, 177.
[7] Rodbell (D. S.) and Bean (C. P.), *J. Appl. Physics*, 1956, **26** 994.
[8] Williams (H. J.), Shockley (W.) and Kittel (C.), *Phys. Rev.* 1950, **80** 1093.
[9] Williams (H. J.) and Shockley (W.), *Phys Rev.*, 1949, **75** 178.

DISCUSSION

Mr. Bozorth. — How small were you able to make your light probe ?

Mr. Lee. — For many purposes it is more necessary to have a light probe with one very sharp edge rather than a very small probe. It is possible to reduce the width of the probe to about 10 microns if necessary.

Mr. Epelboin (remarque). — Cette communication est très intéressante car c'est la première fois que l'on essaie de comparer les résultats obtenus par l'étude du coefficient η d'anomalie des pertes par courants de Foucault avec ceux donnés par l'effet Kérr magnétique. Mais pour avoir des renseignements sur la structure des domaines de Weiss, il faut que le coefficient η produise uniquement les phénomènes liés à la subdivision de la substance en domaines. Il est donc nécessaire d'éliminer au préalable les pertes dues au traînage de diffusion et d'hystérésis en se plaçant dans des conditions expérimentales de validité des lois de Rayleigh. En outre, il est probable qu'avec vos échantillons, la perméabilité n'est pas répartie d'une façon uniforme dans l'épaisseur, même à l'échelle macroscopique. Il faut donc soustraire de la valeur mesurée du coefficient η un terme dû à cette hétérogénéité, que l'on peut déterminer avec assez de précision en faisant subir à l'échantillon des polissages électrolytiques successifs.

En prenant toutes ces précautions, nous avons trouvé que le coefficient η est lié à l'épaisseur d de l'échantillon par une loi en $\eta\, d^2 = \text{cte}$ et non en $\eta\, d$. Cette loi en $\eta\, d^2$ que nous avons vérifiée pour les ferro-nickels et le fer pur se détermine à partir d'un modèle de structure des domaines proposé par L. Néel (*Annales de l'Institut Fourier*, 1951, p. 301).

M. Brissonneau. — Dans un champ alternatif, avez-vous observé la fixité des parois de Bloch en certains points à l'intérieur d'un cristal et non pas à la frontière du cristal ?

Mr. Lee. — We have not investigated the nature of the surface pinning centres chiefly because the length of our light probe is considerably greater than the mean grain diameter in our specimen. We are intending to investigate this question using some large-grained material.

Mr. Hirsch. — Have you any information about the variation of the shape of the magnetization loop at different temperatures ? An explanation of the constant permeability at remanence may be related to these shapes.

Mr. Lee. — Between — 180 °C and 100 °C the *B-H* loops retain their rectangular shape. Within this temperature range the higher the temperature the lower is the coercivity, and the corners of the loop become more rounded. We think that this might result from thermal activation of domain walls in the manner suggested by Néel and by Street and Woolley.

STRUCTURE MAGNÉTIQUE DES CORPS FERROMAGNÉTIQUES

Par JA. S. ŠUR (CHOUR),
Institut de Physique des Métaux de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Sverdlovsk, U. R. S. S.

Résumé. — Dans cet article sont exposés les résultats des observations de la structure magnétique à l'aide des figures de Bitter. On a montré sur les cristaux de fer-silicium que les germes d'aimantation inverse ne sont constitués que par certains domaines secondaires, et jamais par des sous-domaines. On a établi que la diminution d'épaisseur d'une plaquette monocristalline de fer-silicium, au-dessous d'une certaine valeur, en modifie considérablement la structure magnétique. On a obtenu des particules de MnBi de 5 à 30 microns ayant une structure magnétique monodomaine. En étudiant des états magnétiques métastables on a trouvé que : *a*) dans l'état d'aimantation rémanente la structure magnétique peut contenir des domaines principaux, des domaines-secondaires et des domaines principaux « inverses » ; *b*) les phénomènes d'hystérésis se manifestent par la disparition et l'apparition des domaines secondaires ; *c*) après l'application et la suppression d'une tension élastique la structure magnétique ne reprend pas le même aspect ; *d*) une variation de température entraîne une modification de structure magnétique qui peut être également irréversible.

Abstract. — The magnetic structure of some ferromagnetics investigated by means of powder patterns are reported. It was shown on single crystals of silicon-iron that only certain closure domains could be nuclei of the reversed domains, but never the sub-domain (the closure domains situated near different inclusions). When the thickness of the laminar crystal of silicon-iron decreases its magnetic structure changes. The monodomain magnetic structure could be observed on the particles of the alloy MnBi with size from 5-30 μ. In studying the metastable magnetic states it was found that : *a*) at remanence, the magnetic structure may consist of basic domains, closure domains and basic domains with reversed magnetization ; *b*) magnetic hysteresis takes place as a consequence of the appearence and disappearence of closure domains ; *c*) after application and removal of an elastic stress, the magnetic structure is altered ; *d*) on changing the temperature a modification of the magnetic structure, which may be irreversible, takes place.

Dans la présente communications, nous exposons les résultats de recherches expérimentales, effectuées à l'Institut de Physique des Métaux de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., sur la nature physique de quelques propriétés magnétiques spécifiques des corps ferromagnétiques. Nous les avons étudiés par observation directe de leur structure magnétique, à l'aide des figures de poudres.

I. Germes d'aimantation inverse. — L'étude de la structure magnétique des cristaux de fer-silicium (~ 3,5 % Si) a montré que cette structure peut comporter trois types principaux de domaines magnétiques. On a : *a*) les domaines principaux qui, dans les cristaux assez minces, traversent toute l'épaisseur de l'échantillon ; *b*) les domaines secondaires situés à la surface du cristal (y compris ceux sur les joints des grains) qui diminuent l'énergie du cristal, soit en détruisant complètement les charges magnétiques, le flux magnétique se refermant alors à l'intérieur de l'échantillon, soit en répartissant les charges magnétiques sur une grande surface ; *c*) les sous-domaines qui sont des domaines secondaires qui se trouvent autour des différents défauts [1].

Si l'on place le cristal dans un champ magnétique suffisamment fort pour faire disparaître la structure magnétique, et qu'on diminue ensuite progressivement, on observe, lorsqu'on atteint une certaine valeur du champ, la création à la surface du cristal de domaines secondaires et de sous-domaines. En règle générale, on peut dire que les sous-domaines apparaissent pour de plus fortes valeurs du champ que les domaines secondaires. Ceci montre que leur apparition est énergétiquement plus favorable que l'apparition des domaines secondaires.

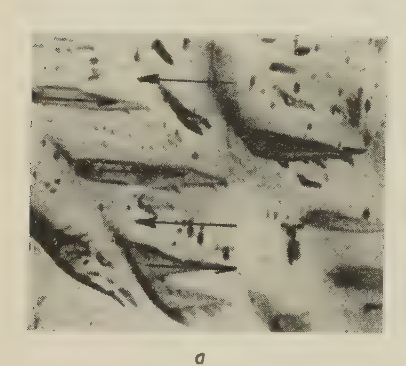
Lorsqu'on continue à diminuer le champ, certains domaines secondaires s'étendent et se transforment en domaines principaux dont l'aimantation est orientée en sens inverse (domaines principaux « inverses ») c'est-à-dire que ces domaines secondaires deviennent des germes d'aimantation inverse. Dans les mêmes conditions les sous-domaines ne se transforment jamais en domaines principaux « inverses ». Donc les germes d'aimantation inverse ne sont constitués que par certains domaines secondaires, et jamais par des sous-domaines [2]. Ces résultats concordent avec les calculs théoriques [3].

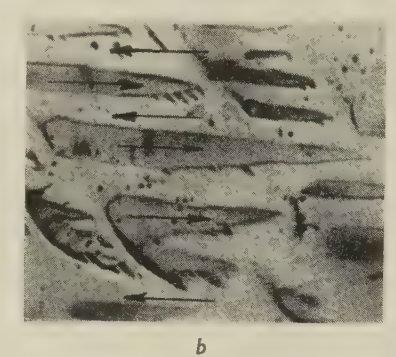
Dans les polycristaux, les germes d'aimantation inverse apparaissent surtout aux limites entre les cristaux.

Ordinairement, lors d'une seconde aimantation de l'échantillon, le nombre, la position et la forme des domaines secondaires changent. Ceci fait appa-

raître, à son tour, les germes en d'autres points du cristal lorsqu'on diminue le champ après une seconde aimantation.

Lorsque le germe s'étend, les autres domaines secondaires sont un obstacle à son extension, ceci est dû au fait que les charges magnétiques du germe et des domaines secondaires sont du même signe. Le processus de la transformation du germe en domaine principal « inverse » est montré sur la figure 1. La figure de Bitter de la figure 1*a* est obtenue en diminuant le champ qui aimantait le cristal depuis la saturation, jusqu'à une valeur telle qu'apparaissent sur toute la surface des domaines secondaires en forme de gouttes. Lorsque le champ continue à décroître ces domaines s'étendent ; celui qui est situé au milieu du cristal s'étend plus vite que les autres (*fig.* 1*b*). Pour des champs encore plus faibles, il devient un domaine principal « inverse » (*fig.* 1*c*). Pour comprendre les phénomènes d'hystérésis dans les corps ferromagnétiques, il est indispensable de trouver une expression systématique pour l'apparition et la croissance des germes d'aimantation inverse.


a


b

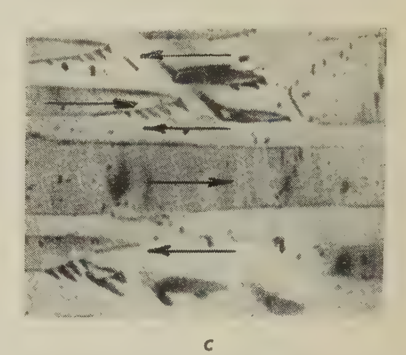
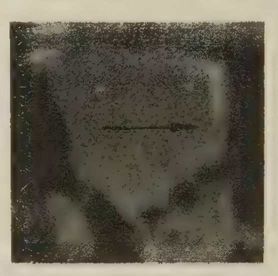

c

FIG. 1. — Croissance d'un germe d'aimantation inverse et sa transformation en domaine principal « inverse » : a) $B = 13\ 000$ G b) $B = 10\ 000$ G c) $B = 6\ 300$ G fer au silicium. Allliage Fe-Si. Échelle : 14 mm sur la figure représentent 0,05 mm.

II. **Structures monodomaines et structures de transition.** — La structure magnétique d'un cristal sans défauts ne dépend pas seulement de son orientation cristallographique mais aussi de ses dimensions géométriques. On a établi que la diminution d'épaisseur d'une plaque monocristalline de fer-silicium, au-dessous d'une certaine valeur, en change considérablement la structure magnétique. Par exemple, à la surface d'un échantillon assez épais (plus de 100 microns) on trouve des domaines secondaires apparus par suite de la différence de direction entre la surface de l'échantillon et la direction de facile aimantation. Si l'on diminue l'épaisseur de l'échantillon le volume de ces domaines diminue et pour des épaisseurs de l'ordre de 5 microns, ils disparaissent totalement [4]. L'existence des domaines secondaires est seulement justifiée énergétiquement dans le cas où ils peuvent pénétrer à une certaine profondeur dans le cristal. Quand on passe à des cristaux minces, cette pénétration devient impossible. Le phénomène décrit est apparemment l'une des raisons de l'augmentation du champ coercitif dans les substances magnétiques quand on passe aux couches minces [5]. Il faut donc s'attendre à trouver une structure monodomaine pour les particules ferromagnétiques très petites [6]. La dimension critique de la particule au-dessous de laquelle on a une structure monodomaine, va augmenter si la constante d'anisotropie augmente (ceci est dû à l'augmentation de l'énergie des parois) et diminuer si la valeur de la saturation magnétique augmente (à cause de l'augmentation de la valeur des charges magnétiques).


a



b

FIG. 2. — Structure magnétique monodomaine :
a) État d'aimantation rémanente.
b) En présence d'un champ magnétique de 24 000 Oe, orienté perpendiculairement à l'axe de facile aimantation. Alliage MnBi. Échelle : 20 mm sur la figure représentent 0,025 mm.

Afin de trouver une structure magnétique monodomaine, nous avons été amenés à étudier les figures de Bitter sur des petits monocristaux de MnBi. Ce corps possède à la température ordinaire une constante d'anisotropie de très forte valeur et une aimantation à saturation assez faible. On a trouvé que des particules de MnBi de 5 à 30 microns ont parfois une structure magnétique monodomaine. La figure 2 montre l'aspect des

dépôts de poudre des échantillons qui ont une structure monodomaine. La poudre magnétique se rassemble près des bords de la particule, là où sont disposés les pôles magnétiques du monodomaine (*fig.* 2*a*). Dans ce cas, l'axe hexagonal du cristal (direction de facile aimantation) coïncide ou forme un angle petit avec la surface de l'échantillon. Si l'on place la particule étudiée dans un champ magnétique, orienté perpendiculairement à la direction de facile aimantation et que l'on augmente le champ extérieur, on remarque que le vecteur aimantation de la particule tourne, ce qui est observable car la poudre magnétique rassemblée au bout du cristal se déplace. Dans un champ fort le vec

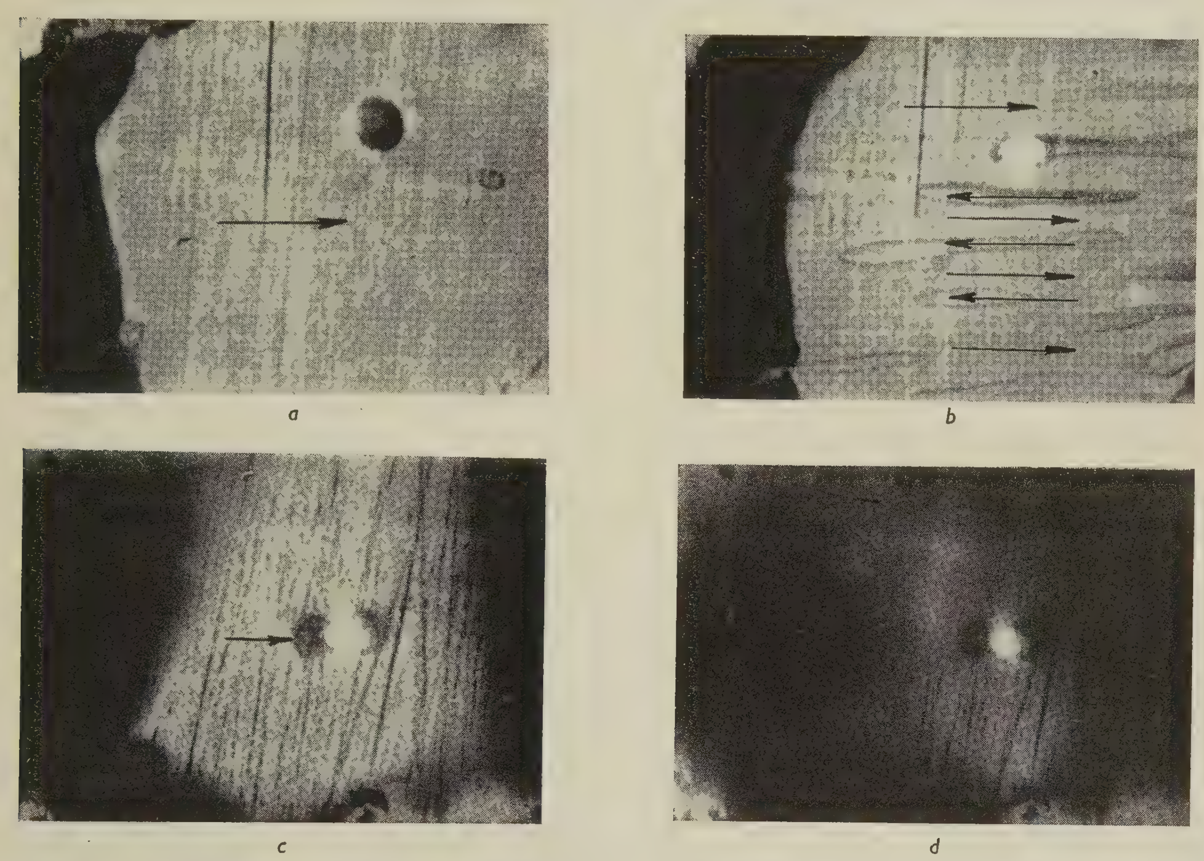


Fig. 3. — Modification de la structure magnétique sous l'influence d'un champ.
Alliage MnBi. Échelle : 25 mm sur la figure représentent 0,025 mm.
a) $H = 6\,000$ Oe b) Après suppression du champ magnétique
c) $H = 700$ Oe d) $H = 0$

teur aimantation de la particule devient parallèle au champ extérieur (*fig.* 2*b*).

Les particules de MnBi dont les dimensions sont voisines des dimensions critiques sont particulièrement intéressantes. Pour ces particules, dans certaines conditions on aura le processus d'aimantation inverse qui sera réalisé par apparition de germes d'aimantation inverse et déplacement des parois, dans d'autres conditions on aura l'inversion de l'aimantation par rotation du vecteur aimantation [7].

Un tel cas est représenté sur la figure 3. Dans l'état désaimanté on voit sur la surface de la particule des domaines secondaires. Dès que l'on crée un champ parallèle à la direction de facile aimantation de la particule, on observe une diminution des dimensions des domaines secondaires, si l'on atteint 6 000 Oe on observe leur disparition totale (*fig.* 3*a*). La poudre magnétique se rassemble sur les bords de la particule. Si l'on diminue le champ magnétique, les domaines secondaires réapparaissent (*fig.* 3*b*) et croissent, et lorsque le champ magnétique change de signe ces domaines deviennent des domaines principaux « inverses » qui, par la suite, se développent par déplacement des parois. On a un tout autre processus d'inversion de l'aimantation si la particule est aimantée dans un champ intense, de 21 000 Oe par exemple. En présence du champ la structure magnétique est la même que celle de la figure 3*a* : la poudre magnétique se rassemble aux bords de la particule près des pôles magnétiques. Si l'on diminue alors le champ magnétique, la poudre magnétique commence à se déplacer vers le centre de la particule (*fig.* 3*c*), pour

un champ nul, toute la surface de la particule est recouverte par la poudre (*fig.* 3*d*). Lorsque le signe du champ change et que sa valeur croît jusqu'à 3 500 Oe la surface de la particule reste uniformément recouverte de poudre. Ensuite, un faible accroissement du champ débarrasse instantanément la surface de la particule de la poudre qui va se rassembler près des bords de la particule comme quand la particule était aimantée à saturation (*fig.* 3*a*).

Ce déplacement de la poudre sur la surface de la particule indique que le processus d'inversion de l'aimantation observé est dû seulement à la rotation du vecteur aimantation. Donc, dans ce cas, le champ magnétique intense rend impossible l'apparition de germes d'aimantation inverse.

Si l'on estime d'après l'allure des photographies la valeur du champ coercitif de la particule, on trouve 440 Oe dans le premier cas où l'aimantation est acquise dans un champ de 6 000 Oe, quant au déplacement de parois, et 3 500 Oe dans le second cas quand l'inversion de l'aimantation est due uniquement à la rotation. De cette façon, il a été possible d'étudier directement les changements de structure magnétique et les processus d'aimantation technique qui font croître le champ coercitif lors de la diminution de la dimension des corps ferromagnétiques.

III. **États métastables.** — Aimantation résiduelle. — Depuis longtemps, on a remarqué que la valeur de l'aimantation résiduelle (J_r) mesurée dans des échantillons magnétiquement isotropes est inférieure à la valeur obtenue par le calcul. Dans ces calculs on prenait comme base le modèle du corps à aimantation résiduelle. D'après ce modèle les vecteurs aimantation des domaines sont orientés selon les directions de facile aimantation les plus proches de la direction du champ qui avait servi à aimanter l'échantillon jusqu'à la saturation. Pour établir les raisons de la divergence entre la mesure et le calcul on a étudié la structure magnétique des grains séparés d'échantillons polycrystallins de fer-silicium en forme d'anneau, à l'aimantation rémanente, l'échantillon ayant été aimanté au préalable jusqu'à la saturation par un champ magnétique circulaire. L'observation des figures de Bitter a montré que dans l'état d'aimantation rémanente on peut avoir : *a*) des domaines principaux dont les vecteurs aimantation sont orientés selon les directions de facile aimantation les plus proches du champ qui aimantait l'échantillon ; *b*) des domaines secondaires ; *c*) des domaines principaux « inverses » qui proviennent de la croissance de certains domaines secondaires [8]. On peut alors dire que la différence entre J_r calculé et J_r réel est due au fait que l'on ne tient pas compte des domaines secondaires et des domaines « inverses » qui diminuent la valeur de J_r.

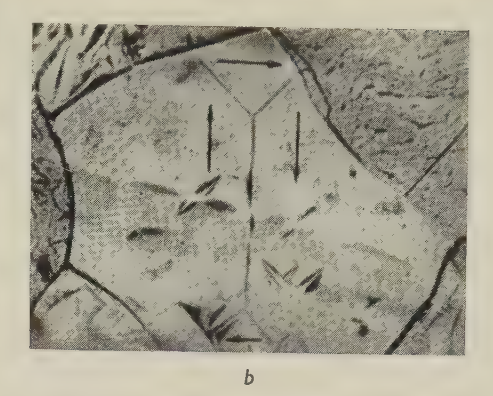
Hystérésis dans les champs forts. — Comme nous avons déjà montré, lorsqu'on diminue le champ qui aimantait l'échantillon jusqu'à saturation, des domaines secondaires apparaissent pour une certaine valeur du champ. On a établi que ces domaines apparaissent dans des champs plus faibles que les champs pour lesquels ils disparaissent lors de l'aimantation de l'échantillon [8]. On observe donc les phénomènes d'hystérésis dus à la disparition et à l'apparition des domaines secondaires (on doit remarquer que, dans un champ croissant, la diminution des dimensions et la disparition des domaines secondaires se produisent pour des valeurs du champ supérieures à celles pour lesquelles on a le processus de déplacement des parois). Cet aspect de l'hystérésis est probablement à l'origine de l'hystérésis magnétique dans les champs intenses [9] récemment découvert.

Hystérésis magnéto-élastique. — L'observation des figures de Bitter sur les cristaux de fer-silicium a montré que sous l'action de tensions élastiques, la structure magnétique change d'aspect. On a établi qu'après avoir supprimé les tensions, la structure magnétique ne reprend pas le même aspect ; on a des changements irréversibles dans la structure magnétique [10]. Cette irréversibilité peut être illustrée par les photographies des figures de Bitter (*fig.* 4). La surface que l'on étudie est parallèle à la surface cristallographique (001). Dans l'état initial, lorsque l'échantillon est désaimanté, on voit deux domaines principaux sur les bords desquels sont placés deux domaines secondaires qui referment les lignes de forces magnétiques à l'intérieur du cristal (*fig.* 4*a*). On sait que ce type de structure a été prédit par Landau et Lifsic [11]. Si l'on exerce une traction, la structure magnétique change, pour 19 kg/mm² on a une structure représentée *fig.* 4*b*. Lorsqu'on supprime la tension on a la structure représentée *fig.* 4*c*. En comparant les figures 4*a* et 4*c*, on voit qu'on a des changements irréversibles de la structure magnétique par application puis relâchement de la tension élastique. Si l'on désaimante le cristal par un champ magnétique alternatif on retrouve la structure magnétique initiale (*fig.* 4*d*). Ce changement irréversible de la structure magnétique peut être la cause de certains phénomènes magnéto-élastiques, par exemple la variation de la perméabilité dans les champs faibles avec l'ordre d'application du champ magnétique et de la tension élastique [12].

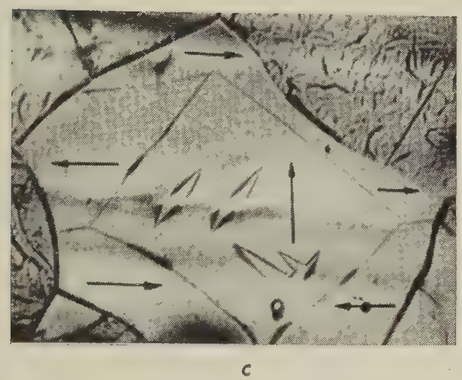
Hystérésis magnétique due a la température. — Lorsque la température change, on doit avoir une transformation de la structure magnétique. Cette transformation peut être également irréversible. Ceci explique l'existence de l'hystérésis magnétique due à la température [13]. Cette irréversibilité de la structure se voit bien sur les



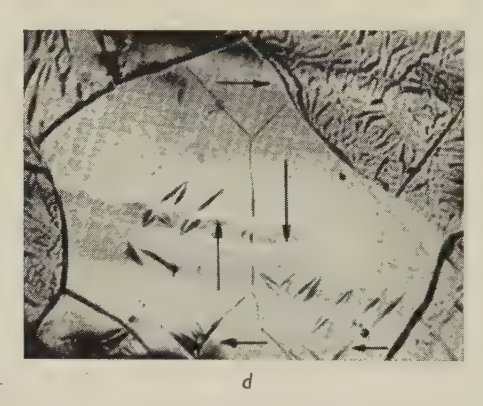
a



b



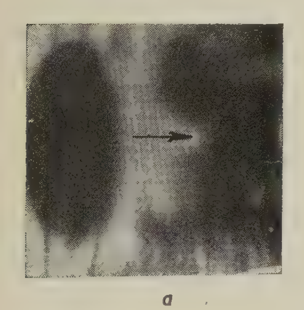
c



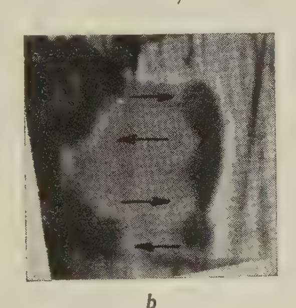
d

Fig. 4. — Modification de la structure magnétique sous l'influence de tensions élastique σ ⟵⟶.
a) σ = 0. *b*) σ = 19 kg/mm². *c*) σ = 0. *d*) après désaimantation. Alliage Fe-Si. Échelle : 25 mm sur la figure représentent 0,1 mm.

figures de Bitter photographiées sur la surface d'un petit cristal d'alliage MnBi (*fig.* 5). Sur la figure 5*a*, on constate qu'à la température ordinaire, ce cristal



a



b

Fig. 5. — Influence d'un refroidissement préalable sur l'aspect de la structure magnétique.
a) Structure initiale. *b*) Après refroidissement préalable à une température de — 195 °C.
Alliage MnBi. Échelle : 20 mm sur la figure représentent 0.025 mm.

a une structure monodomaine. La figure 5*b* représente l'aspect des figures de Bitter sur la surface de ce cristal lorsque celui-ci a été refroidi à la température de l'azote liquide, puis réchauffé jusqu'à la température ambiante. On constate que le cristal a une structure multidomaine.

On peut comprendre le résultat obtenu si l'on prend en considération qu'à la température ordinaire l'alliage MnBi possède une très grande constante d'anisotropie dont la valeur diminue brus-

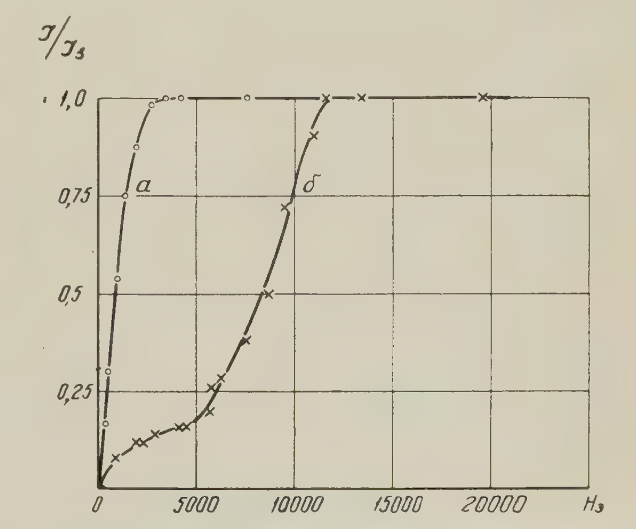


Fig. 6. — Courbes d'aimantation d'un échantillon magnétiquement anisotrope fait d'une poudre de l'alliage MnBi, avec une dimension des grains de 4 microns.
a) Après désaimantation à — 195 °C.
b) Après désaimantation à 20 °C.
Mesuré selon la direction de la texture.

quement lorsque la température diminue. En même temps, l'aimantation à saturation varie très peu. Donc, lorsque la température diminue, la dimension critique des particules diminue (dimension pour laquelle on a une structure monodomaine).

Il est évident que le changement de la structure magnétique initiale influera sur les propriétés magnétiques. Comme exemple, nous donnons sur la figure 6 les courbes d'aimantation obtenues sur un échantillon d'alliage MnBi magnétiquement anisotrope. Cet échantillon est constitué par de fines particules dont les axes de facile aimantation ont la même direction [14]. La courbe *b* est relevée à la température ambiante, à laquelle les diverses particules ont une structure magnétique analogue à celle qui est représentée sur la figure 5*a*. La courbe *a* est aussi relevée à la température ordinaire ; cependant, dans ce cas, l'échantillon a été au préalable refroidi jusqu'à la température de l'azote liquide, à la suite de quoi, les diverses particules avaient dans l'état initial une structure multidomaine analogue à celle de la figure 5*b*.

En regardant les résultats de la présente communication, on voit que pour éclaircir la nature physique des différentes propriétés de corps ferromagnétiques, il est indispensable avant tout, d'essayer de connaître en détail la structure magnétique du corps, et sa variarion avec divers facteurs.

BIBLIOGRAPHIE

[1] JA. S. ŠUR et ABEL'S (V. R.), *Fiz. Metal. Metalloved.* (*F. M. M.*), 1955, **1**, 5, 11 ; *Dokl. Akad. Nauk* (*D. A. N.*) *S. S. S. R.*, 1955, **102**, 449 ; 1955, **104**, 209.

[2] JA. S. ŠUR et ABEL'S (V. R.), *D. A. N. S. S. S. R.*, 1955, **105**, 469.

[3] GOODENOUGH (J. B.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 917.

[4] ABEL'S (V. R.) et JA. S. ŠUR, *F. M. M.*, 1956, **3**, 433.

[5] ZAJKOVA (V. A.) et JA. S. ŠUR, *D. A. N. S. S. S.R.*, 1954, **94**, 663. JA. S. ŠUR et ZAJKOVA (V. A.), *F. M. M.*, 1955, **1**, 18.

[6] KITTEL (C.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1527. KONDORSKIJ (E. I.), *D. A. N. S. S. S. R.*, 1950, **70**, 215 ; 1950, **74**, 213.

[7] JA. S. ŠUR, STOL'C (E. V.), KANDAUROVA (G. S.) et BULATOVA (L. V.), *F. M. M.*, 1957, **5**, 234.

[8] JA. S. ŠUR, ABEL'S (V. R.) et ZAJKOVA (V. A.), *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R. Ser. Fiz.*, 1957, **21**, 1162.

[9] DROŽŽINA (V. I.), JANUS (R. I.), KARTAŠEV (V. P.) et KAPLUN (E. V.), *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R. Ser. Fiz.*, 1952, **16**, 703.

[10] JA. S. ŠUR et ZAJKOVA (V. A.), *F. M. M.*, 1958, **6**, 647.

[11] LANDAU (L. D.) et LIFŠIC (E. M.), *Sov. Phys.*, 1935, **8**, 153.

[12] DROŽŽINA (V. I.) et JA. S. ŠUR, *Ž. Eksp. Teor. Fiz.*, 1941, **11**, 116.

[13] JA. S. ŠUR et DROŽŽINA (V. I.), *Ž. Eksp. Teor. Fiz.*, 1947, **17**, 607. JA. S. ŠUR et BARAÑOVA (N. A.), *Ž. Eksp. Teor. Fiz.*, 1950, **20**, 183. BARANOVA (N. A.) et JA. S. ŠUR, *D. A. N. S. S. S. R.*, 1954, **94**, 825.

[14] JA. S. ŠUR, ŠTOL'C (E. V.) et KANDAUROVA (G. S.), *F. M. M.*, 1957, **5**, 421.

Translittération des caractères cyrilliques ISO/R 9.

DISCUSSION

M. Epelboin (Remarque). — Au sujet de la structure monodomaine, l'augmentation du champ coercitif étudiées dans la communication de M. Šur et de la publication référence [5], je me permets

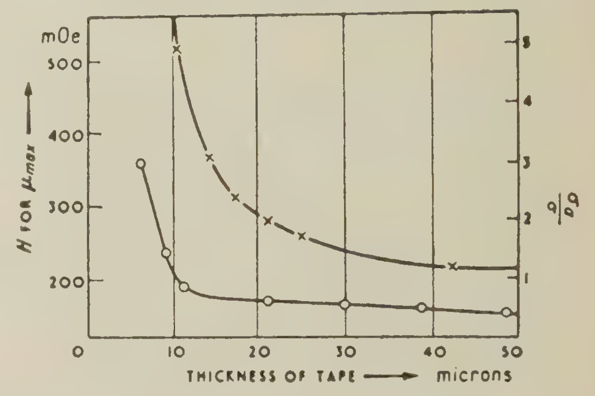


FIG. 1. — —x—x—x—, variation of σ_a/σ for o 50-micron tape subjected, after annealing, to successive electropolishings. The initial permeability remains in the order 16 000. —o—o—o— variation with thickness of H_m for maximum permeability. The tapes of various thickness were obtained by electropolishing 50-micron tape and annealing in pure hydrogen.

d'indiquer sur la figure 1 des résultats publiés depuis 1951 (voir les références dans le livre : *Soft magnetic materials for telecommunications*, édité par C. E. Richards et A. C. Lynch, Pergamon Press, London, 1953) dans le cas d'un ruban en mumétal ayant subi des polissages électrolytiques successifs. Nous avons mesuré sur le même échantillon le champ coercitif H_m (celui qui correspond

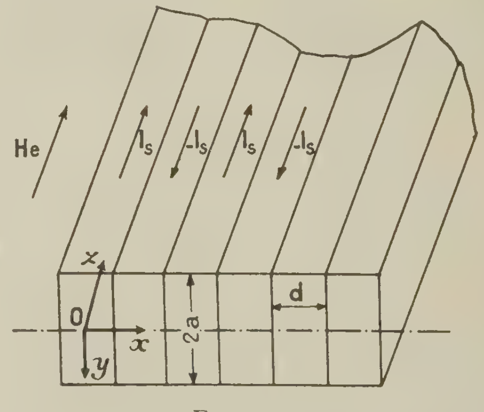


FIG. 2.

à la perméabilité maximum) et le coefficient σ_a/σ de l'anomalie des pertes par courants de Foucault.

On peut ainsi avoir des renseignements sur la structure des domaines. Sur la figure 2, nous avons reproduit le modèle de subdivision en domaines élémentaires que L. Néel (voir le livre précité) a utilisé pour calculer l'influence de la subdivision en domaines sur la propagation des courants induits. Si l'on applique les calculs de L. Néel à une structure monodomaine comme celle de la figure 2, on trouve (I. Epelboin et D. C. Schuhmann, *Archive des Sciences*, Genève, 1958, Colloque Ampère) que la largeur moyenne d des domaines peut dans certains cas être liée à l'épaisseur $2a$ du ruban par une loi en $\sigma_a/\sigma \sim (d/2a)^2$. Sur le tableau ci-dessous on voit que les valeurs de d ainsi calculées (4e colonne du tableau) sont en bon accord avec l'expérience. On remarque (2e colonne du tableau) que la valeur de la perméabilité initiale μ_m ne varie pratiquement pas au cours des amincissements successifs tandis que le champ coercitif (voir *fig.* 1) augmente, ce qui confirme les structures monodomaines.

Mumétal au molybdène

$2a$ microns	42	24,7	21	17,7	14	11
μ_m	15 900	15 300	15 400	15 600	16 200	15 200
σ_0/σ mesuré	1,28	1,74	2,06	2,42	3,11	4,90
d microns	21,2	21,4	21,5	21,2	20,3	21,8

BLOCH WALLS WITH div $\mathbf{I} \neq 0$

By JAN KACZÉR,
Institute of Physics, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague.

Résumé. — On a calculé quelques types de parois de Bloch, pour lesquels la condition div $\mathbf{I} \neq 0$ est satisfaite. On a montré que de telles parois peuvent exister sous certaines conditions bien qu'elles possèdent des énergies considérables. On a essayé de trouver une interprétation des parois dites « invisibles ».

Abstract. — Some types of Bloch walls, for which div $\mathbf{I} \neq 0$, are calculated. It is shown that such walls can occur under certain conditions even though they have higher energies associated with them. An explanation of so-called invisible walls is attempted.

1. The present theory of Bloch walls [1], [2] between domains of spontaneous magnetization in unbounded ideal ferromagnetics starts out from the assumption that the vector of magnetization $\mathbf{I}$ in the Bloch walls rotates in such a way that its component in the direction of the normal to the Bloch wall is constant. In other words, the following equation should hold

$$\operatorname{div} \mathbf{I} = 0, \tag{1}$$

meaning that the Bloch wall is usually not accompanied by space charges which would give rise to energetically very unfavourable demagnetizing fields. This assumption obviously holds in the majority of cases, particularly if the crystal approaches an ideal ferromagnet.

It is, however, clear that conditions in real crystals are often so complicated that the simple domain structure foretold by Landau and Lifshitz only holds in its main features but does not explain a number of complex domain formations. Due to the existence, however, of external and internal surfaces, inclusions and inhomogeneities of internal stresses demagnetizing fields are set up which can bring about walls for which Eq. (1) is not satisfied.

In previous papers Néel [3] and the present author [4] arrived at the conclusion that walls with non-zero divergence $\mathbf{I}$ can exist in thin ferromagnetic films.

In the present paper we shall show that under certain conditions walls can exist for which Eq. (1) is not satisfied. These walls have a greater energy density than classical Bloch walls but there is no reason to eliminate them from domain structure formation.

2. **180° wall in an uniaxial ferromagnet.** — Let us take an ideal unbounded uniaxial ferromagnet with the direction of easy magnetization in the direction of the z axis and positive isotropic magnetostriction λ. Let us denote by θ the angle between the direction of the magnetization vector and the z axis (θ is a function only of z) and σ a homogeneous stress acting in the direction of the z axis. The free energy F is then a sum of four terms which are functions of z : the exchange energy F_E, the anisotropic energy F_K, the magnetoelastic energy F_σ and the demagnetizing energy F_D. The different terms can be written as follows :

$$F_E = A \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2, \tag{2}$$

$$F_K = K \sin^2 \theta, \tag{3}$$

$$F_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda\sigma \cos^2 \theta, \tag{4}$$

$$F_D = 2\pi I_s^2 \cos^2 \theta. \tag{5}$$

The expression for the demagnetizing energy follows from the invalidity of (1) and from the equation

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = \operatorname{div} \mathbf{H} + 4\pi \operatorname{div} \mathbf{I} = 0 \tag{6}$$

on the assumption of a plane unbounded wall.

Here A denotes the exchange constant, K the anisotropic constant, λ the magnetostriction constant and I_s the value of saturation magnetization.

The angle θ as a function of z is obtained by variation of the total energy given by

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ A(\theta')^2 + K \sin^2 \theta - L \cos^2 \theta + M \cos^2 \theta \right\} dz, \tag{7}$$

where we have introduced the abbreviations $\frac{3}{2} \lambda\sigma = L$, $2\pi I_s^2 = M$. The boundary conditions (see Fig. 1) are

$$z = \pm \infty, \qquad \theta = {}^{\pi}_{0}, \qquad \theta' = 0. \tag{8}$$

Solving problem (7) we obtain the following expression for the dependence of the angle θ on z

$$\cos\theta = -\operatorname{th}\xi, \tag{9}$$

where

$$\xi = z\sqrt{(K+L-M)/A}. \tag{10}$$

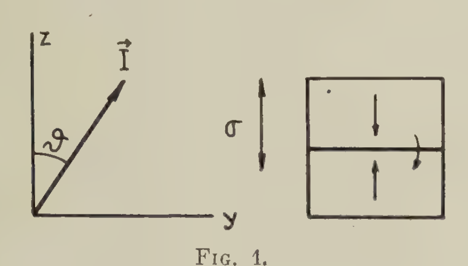


Fig. 1.

For the thickness of the Bloch wall δ we obtain

$$\delta = 2\sqrt{A/(K+L-M)}. \tag{11}$$

A difficulty arises if we want to calculate the energy density γ; integral (7) using solution (9) is divergent. This is quite understandable since as a result of the boundlessness of the wall the demagnetizing field does not vanish at infinity but becomes $H_D = -4\pi I_s$. In actual cases, however, the walls are always bounded and the field vanishes at infinity at least as $1/r^2$, which guarantees a finite energy density γ.

3. 180° and 90° walls in a cubic ferromagnet.

— Let us now investigate the properties of walls for which eq. (1) is not satisfied in a cubic ideal unbounded ferromagnet.

3.1. 180° wall in a (001) plane. — We choose the coordinate system as in Fig. 1, the wall being perpendicular to the z axis, the direction of homogeneous tension σ parallel to the z axis. The angle between the z axis and the direction of the magnetization vector **I** will only be a function of z.

In this case we can write for the individual components of the energy

$$F_E = A(\theta')^2, \tag{12}$$

$$F_K = \frac{K}{4}\sin^2 2\theta, \tag{13}$$

$$F_\sigma = -L\cos^2\theta, \tag{14}$$

$$F_D = M\cos^2\theta. \tag{15}$$

The total energy is then given by the expression

$$E = \int_{-\infty}^{\infty}\left\{A(\theta')^2 + \frac{K}{4}\sin^2 2\theta - (L-M)\cos^2\theta\right\}dz. \tag{16}$$

By variation of this expression with the boundary conditions

$$z = \pm\infty, \quad \theta = {}^{\pi}_{0}, \quad \theta' = 0 \tag{17}$$

we obtain the solution in the form

$$\cot\theta = -P\operatorname{sh}\frac{z}{Q}, \tag{18}$$

where

$$P = \sqrt{\frac{L-M}{K+L-M}} = \sqrt{\frac{p}{1+p}}, \tag{19}$$

$$Q = \sqrt{\frac{A}{K+L-M}} = \sqrt{\frac{A}{K}}\frac{1}{\sqrt{1+p}}. \tag{20}$$

In Eqs. (19) and (20) we introduced the parameter p for the sake of simplicity.

$$p = \frac{L-M}{K}. \tag{21}$$

For the thickness of the wall we obtain the expression

$$\delta = 2\sqrt{A/K}\operatorname{arcsh}\frac{1}{\sqrt{p}}. \tag{22}$$

3.2. 180° wall in (011) plane. — The coordinate system for this case is shown in Fig. 2. The

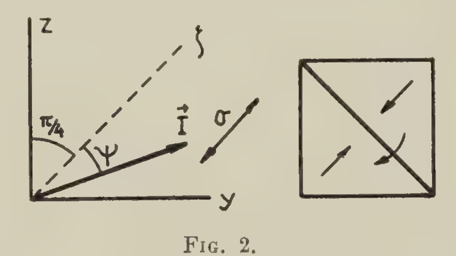


Fig. 2.

axes of easy magnetization are x, y, z; the wall is perpendicular to the ξ axis. The stress acts in the direction of the ξ axis.

The angle of magnetization as a function of ξ is given by expression (18) with

$$P = \sqrt{\frac{p}{p-1}} \quad \text{and} \quad Q = \sqrt{A/K}\frac{1}{\sqrt{p-1}}. \tag{23}$$

3.3. 90° wall in (011) plane. — The coordinate system is chosen according to Fig. 3. The wall will be perpendicular to the y axis, the stress in the direction of the y axis. The axes of easy magnetization are in the x, y', z' directions. The individual components of the energy density will be

$$F_E = \frac{A}{2}(\varphi')^2, \tag{24}$$

$$F_K = \frac{K}{16}\left(\frac{3}{16}\sin^2 2\varphi + 5\cos^2\varphi\right), \tag{25}$$

$$F_\sigma = -\frac{L}{2}\sin^2\varphi, \tag{26}$$

$$F_D = \frac{M}{2}\sin^2\varphi. \tag{27}$$

The boundary conditions are

$$y \to \pm\infty, \qquad \varphi = \pm\frac{\pi}{2}, \qquad \varphi' = 0. \tag{28}$$

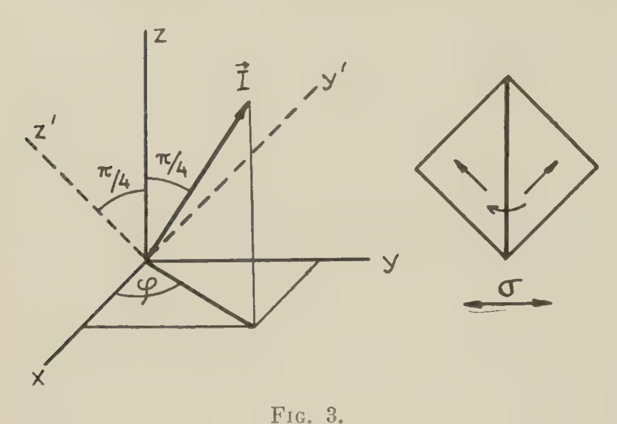


Fig. 3.

By solving the variational problem we obtain for the dependence of the angle φ on y

$$\cos^2\varphi = \frac{8(1+p)}{(5+8p)\ \mathrm{ch}^2\sqrt{\frac{K}{A}(1+p)}\ y + 3}. \tag{29}$$

On the basis of (29) we obtain for the thickness of the wall

$$\delta = \sqrt{\frac{32}{3}\frac{A}{K}}\ \mathrm{argsh}\sqrt{\frac{3}{5+8p}}. \tag{30}$$

4. **Discussion of results.** — It follows from the above that walls for which Eq. (1) does not hold can only exist under quite definite conditions.

Thus in the case of 180° walls in uniaxial ferromagnets only when $p > -1$. If the stress $\sigma = 0$, this means that $K > M$. This condition is not satisfied for all materials. For cobalt, for example, $K = 5.10^6$ erg/cm³ and $M = 1.3 \times 10^7$ erg/cm³, thus $K < M$ and Eq. (11) for the thickness of the wall gives imaginary values. Neither is the presence of stresses sufficient for attaining real values of the thickness of the wall.

For cubic crystals p must be greater than 0 for (100) walls according to Eq. (22), which cannot be satisfied in the absence of stress and on the assumption that $K > 0$. For iron, for example, for which $M = 1.8 \times 10^7$ erg/cm³ without stress $p = -43$ and the condition $p > 0$ even with large stress cannot be satisfied. Analogously in other cases.

The situation for materials having a small constant of saturation magnetization and large anisotropy is different. For MnBi, for example, $M = 2.4 \times 10^6$ and $K = 10^7$, thus $M < K$ and Eq. (11) even without stresses gives real values. Walls with div $\mathbf{I} \neq 0$ can therefore exist in MnBi.

If, however, the area of the walls is not infinite, which means in essence that its linear dimensions are comparable with its thickness, then we can write

$$p = \frac{L - gM}{K}, \tag{31}$$

where g is a constant the value of which depends on the geometry of the demagnetizing field and which lies between $0 < g < 1$ going to zero for small wall surfaces. The conditions for p can in this case be satisfied even in materials where unbounded walls are otherwise impossible. Such very small surfaces of walls with non-zero divergences are found for example at the ends of Néel spikes. With $L \neq 0$, it is all the more likely that in certain parts of a crystal, where there are suitable stresses, the necessary conditions will be satisfied and thus walls of the proposed type will be produced.

It can be assumed that the occurrence of 90° walls of the proposed type is more probable than the occurrence of 180° walls, chiefly in materials with inhomogeneous internal stress, where the direction of easy magnetization often changes and where there are therefore sometimes suitable conditions for the production of these walls. Similar 90° walls were observed recently in bent whiskers [5], where inhomogeneous stress was artificially produced.

5. **The problem of invisible walls.** — Experimental evidence with powder patterns shows that some walls, across which the normal component of magnetization is discontinuous, are invisible (1). We shall attempt to explain this invisibility on the basis of our calculations.

As follows from our results, the thickness of the wall depends on the parameter p and for certain values of this parameter this thickness is very large. A result of this, of course, is that the demagnetizing field of such a wall and the gradient of this field above the surface of the sample are very weak and are no longer sufficient to attract colloidal particles. Such walls would therefore not be made visible by the colloid technique.

With the 90° walls calculated in para. 3.3, we have in addition the fact that these walls have a component of the magnetization perpendicular to the surface of the sample, which produces surface charges of density I_n. These charges give rise to an additional demagnetizing field above the surface of the sample which decreases the value of the demagnetizing field produced by the non-zero div $\mathbf{I}$ inside the wall. This could therefore be another reason why these walls cannot be made visible by the colloid technique.

Quite another explanation of invisible walls is given in the paper by Coleman and Scott [7], who

(1) The hypothesis on the existence of "invisible walls" was expressed for the first time in the paper by Goodenough [6] from 1956.

found experimentally that the intersection of two classical Bloch walls, which lies in the surface of the sample, does not attract colloid and is therefore invisible. On the basis of this observation the authors come to the conclusion that all invisible walls, for which the normal component of the magnetization is discontinuous, can be explained in this way. It seems to us, however, that this need not always be the case since, for example, with the maze pattern the walls are visible.

6. **Conclusion.** — The paper deals with the influence of the demagnetizing field on the magnetization vector inside the Bloch wall.

It is shown that such walls could be produced in real crystals under certain conditions even though their share in the production of domain structure, due to the high energy densities involved, is probably small.

On the basis of this model an attempt is made to explain so-called invisible walls and the model proposed by Coleman and Scott is discussed.

REFERENCES

[1] BLOCH (F.), *Z. Physik*, 1932, **74**, 295.
[2] LANDAU (L. D.) and LIFSHITZ (E. M.), *Phys. Z. Sowjet.*, 1935, **8**, 155.
[3] NÉEL (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 533.
[4] KACZÉR (J.) : *Czechosl. J. Phys.*, 1957, **7**, 557.
[5] DE BLOIS (R. W.) and GRAHAM (C. D.), *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 528.
[6] GOODENOUGH (J. B.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 356.
[7] COLEMAN (R. V.) and SCOTT (G. G.), *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 526.

SOME RECENT PROGRESS IN THE THEORY OF MAGNETISM FOR NON-MIGRATORY MODELS

By J. H. Van VLECK,
Harvard University, Cambridge (Mass.), U. S. A.

Résumé. — Dans le présent article il n'est question uniquement que de modèles où les électrons magnétiques n'émigrent pas d'un atome à un autre. La première partie passe en revue les progrès accomplis depuis 1950 par les différents chercheurs qui ont calculé le « point de Curie » avec le modèle d'Heisenberg, et ont déterminé le comportement de la susceptibilité au-dessus de ce point. Au cours de ces dernières années, les calculs ont été grandement améliorés en ajoutant des termes supplémentaires aux développements limités dans le cas de la méthode de développement en série, et en étendant cette méthode et celle de « Bethe-Peierls-Weiss » à de plus grandes valeurs de spin. De plus, la théorie de « B-P-W » a été appliquée au ferrimagnétisme et spécialement à l'antiferrimagnétisme où elle donne à la fois le point de Néel et la valeur maximum correspondante de la susceptibilité. La dite approximation à couplage constant de Kasteleijn et Van Kranendonk est une méthode relativement simple ; appliquée aux réseaux à trois dimensions elle donne des résultats remarquablement satisfaisants. La deuxième partie passe en revue de récents développements des calculs entrepris en vue de déterminer l'aimantation à très basse température par la méthode des ondes de spin. La troisième partie intéresse l'anisotropie ferromagnétique. Ici il est nécessaire de généraliser le modèle d'Heisenberg aux interactions spin-orbite, car autrement il n'en résulterait aucune anisotropie. Une démonstration générale est donnée du fait qu'avec le couplage quadripolaire, la constante K_1 d'anisotropie cubique doit varier comme la dixième puissance de l'aimantation aux basses températures. Un modèle monoatomique d'anisotropie peut être utilisé pour les ferrites, mais dans le cas de substances ferromagnétiques dont les spins de chaque atome ont pour valeur 3/2 ou moins, il est nécessaire d'inclure le couplage entre atomes pour obtenir une anisotropie appréciable. La variation thermique de l'anisotropie magnétique du nickel reste un mystère. Par contre, la théorie du champ cristallin permet d'expliquer l'anisotropie particulièrement grande des ferrites à faible teneur de cobalt.

Abstract. — The present paper is concerned entirely with models in which the magnetic electrons do not migrate from atom to atom. Part I reviews the progress made since 1950 by various workers in calculating the Curie point for the Heisenberg model and the behavior of the susceptibility above it. The calculations have been greatly improved in recent years by including more terms in the series method, and in extending both this method and that of Bethe-Peierls-Weiss to higher values of the spins. Furthermore, the B-P-W theory has been applied to ferrimagnetism, and especially to antiferrimagnetism where it gives both the Néel point and the corresponding maximum value of the susceptibility. The so-called constant coupling approximation of Kasteleijn and Van Kranendonk is a relatively simple method which gives surprisingly good results for three-dimensional lattices. Part II reviews recent developments in the calculation of the magnetization at very low temperatures by the method of spin waves. Part III is concerned with ferromagnetic anisotropy. Here it is necessary to generalize the Heisenberg model by including spin-orbit interaction, since otherwise no anisotropy results. A general proof is given that with quadrupole type coupling, the cubic anisotropy constant K_1 should vary as the tenth power of the magnetization a low temperatures. In ferrites a " one-atom " model of the anisotropy can be used, but in ferromagnetic materials where the spins of the individual atoms are 3/2 or less it, is necessary to include coupling between atoms to obtain appreciable anisotropy. The temperature variation of the magnetic anisotropy of nickel is still a mystery. On the other hand, crystalline field theory furnishes an explanation of the unusually large anisotropy of dilute cobalt ferrites.

The present report does not pretend to be a comprehensive survey of the theory of magnetism. In the first place, it only is concerned with new developments since the conference on magnetism held in Grenoble in 1950. Secondly, it will be confined to theories or calculations based on models in which the electrons are non-migratory. In a broad sense all such models are of the Heitler-London or Heisenberg type, but in many cases include complications caused by directional valence and spin-orbit interaction not included in the conventional Heisenberg theory.

We will assume that the reader is familar with the main models of this type as of 1950, the original calculation of Heisenberg, the Bethe-Peirls-Weiss method of calculation in the vicinity of the Curie point, the Bloch spin wave theory at low temperatures, anisotropic exchange as a cause of anisotropy, and of course Néel's pioneer work on antiferromagnetism and ferrimagnetism.

It is desirable to confine our attention to non-migratory models for several reasons. With this restriction, there is less danger of the report being too diffuse and general, and we escape, in parti-

cular, discussing the role, if any, of the 4s électrons as middlemen, or entering into the perennial controversy as to whether the non-migratory or whether the band model with itinerant electrons is the better. It seems to be consensus of opinion today that the Heisenberg model is a good approximation for many conducting ferromagnetics. The last decade, moreover, has witnessed a tremendous growth in the importance attached to ferrites and to antiferromagnetics, and these are usually materials which are non-conducting, and for which it is a good approximation to regard the electrons responsible for magnetism as bound each to particular atoms.

The topics which we will discuss are (I) calculations at relatively high temperatures, near or above the Curie point ; (II) spin wave theory and particulary ; (III) models of ferro- or ferrimagnetic anisotropy.

I. Calculations in the vicinity of the Curie point.

— SERIES DEVELOPMENT FOR FERROMAGNETICS. — The susceptibility above the Curie point may be developed in a series

$$\chi = \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{t^n}, \qquad (1)$$

where $t = kT/J$, with J the exchange integral. In 1950, only the coefficients through a_4 had been calculated, even for the simple lattices (simple, f-c, b-c cubic, hexagonal and quadratic layer lattices) and these only for spins of $1/2$. The extension to arbitrary spin was made in 1955 by Brown and Luttinger [1]. The values of a_5 were computed by Brown [1] in 1956 for body-centered and simple cubic lattices, and also for the quadratic layer lattice. The calculations of Brown and Luttinger, and of Brown, are closely paralleled by those of Rushbrook and Wood [2], made independently and practically simultaneously. The agreement between the two computations is gratifying. Rushbrook and Wood, howaver, report a " very small " error in Brown's value of a_5 for $S > 1/2$. The value of a_6 for $S = 1/2$ has been recently calculated by Domb and Sykes [2].

From the series (1), the Curie temperature may be determined in either one of two ways. One, the customary procedure, is find T_c from the value of t which makes $(1/\chi_n) = 0$, where χ_n denotes the nth approximation in (1). This is the procedure used in connection with table I. Another criterion is to determine the Curie temperature from the value of t for which the series (1) converge, i.e., $a_n \, t/a_{n-1} = 1$. Brown and also Rushbrook and Wood show that for space gratings it makes very little difference which criterion is used. For the surfaces gratings, however, the spread between the results which the two criteria is quite appreciable.

BETHE-PEIRLS-WEISS METHOD. — The so-called B-P-W method, wherein interactions within a cluster are included rigorously, and those with other atoms by a molecular field determined by a consistency condition, has been extended to spins greater than $1/2$, by Brown and Luttinger in their important paper already mentioned [1]. The equations become quite complicated, and the aid of modern computing machines has to be invoked to effect the calculations.

The improvements that have taken place since 1950 in the series and B-P-W methods are not to be regarded as simply minor extensions in numerical accuracy. They have clarified a major question of principle. For awhile it looked like the convergence of the series method was chaotic. The situation was improved in 1950 when Zehler detected some numerical errors in the early calculations of Opechowski. It has now become clear that the convergence of the series method is quite satisfactory, and agrees rather gratifyingly with the results of the B-P-W method, as shown in table I.

TABLE I

CALCULATED VALUES OF kT_c/J

LATTICE	SPIN	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	B.-P.-W.	CONSTANT COUP. APPROX.
s. c.	$\frac{1}{2}$	3.0	(abs.)	2.00	1.93	1.83	1.85	1.82
	$\frac{5}{2}$	35.0	26.7	27.8	25.8	26.6	28	27.9
b. c. c.	$\frac{1}{2}$	4.0	2.0	2.95	2.39	2.79	2.91	2.88
	$\frac{5}{2}$	46.7	39.1	39.8	37.1	37.8	40	39.8
f. c. c.	$\frac{1}{2}$	6.0	4.74	4.26	4.24	4.26	?	4.93
	$\frac{5}{2}$	70.0	63.0	60.2	58.7	?	?	?

For brevity, we give only results for $S = 1/2$ and $S = 5/2$; for other values of S, the original papers should be consulted. The value of n in each case is that at which the series (1) is terminated. The insertion of a question mark as an entry means that the calculation for this particular case has not yet been properly made. We can safely say that the Curie point for the three-dimensional Heisenberg model can now be predicted with reasonable precision for arbitrary values of S. The uncertainty is minor compared to the various deviations from the idealized models caused by the actual physical situation (spin-orbit perturbations, allotropic modifications, electron migration, etc.). We should, howaver, note that for surface gratings the series and B-P-W methods do not agree, as the former predicts that the quadratic and hexagonal layer gratings should have a Curie point and hence be ferromagnetic, while the latter agrees with the spin wave theory in predicting that these gratings should be incapable of ferromagnetism. Fortunately, the three rather than two dimensional cases are those of actual physical interest.

1We may remark, incidentally, that the new calcuations have brought to light a numerical error in the original computations of Weiss for the particular case of the body centered lattice with $S = 1$. The writer has always been suspicious of Weiss' result in this particular instance, as the Curie point which Weiss found (viz., $T_c/J = 6.66$) was not intermediate between the values (viz., 10.7 and 8.3) furnished respectively by the first and second (gaussian) approximations $n = 1,2$ of the series method. In general, one expects the correct value to be bounded by these two limits, inasmuch as the fluctuations in energy for states of given total crystalline spin which tend to suppress ferromagnetic alignment are respectively neglected and grossly overestimated in these two approximations. With the new value 8.7 obtained by Brown and Luttinger, this difficulty disappears.

The constant coupling approximation. — Most of our proceding discussion has centered around the work of Brown and Luttinger or Rushbrook and Wood which involved more refined and hence more laborious computation than previously. In the opposite direction, a simpler method of determining Curie points with fairly good precision for spatial lattices has been recently developed by Kasteleijn and Van Kranendonk [3] and in somewhat different form independently by Oguchi [4]. Their idea is essentially to treat a system of only two atoms, rather than a larger cluster as in B-P-W. The two atoms are joined by an exchange potential $-2J\mathbf{S}_i.\mathbf{S}_j$, and they call their model the „ constant coupling approximation " because the coefficient of $\mathbf{S}_j\,\mathbf{S}_j$ is not a variational parameter. Coupling with other atoms is replaced by a molecular field. The partition function with this model is readily written down. There are two parameters to be determined, viz., the constant of proportionality in the molecular field and the magnetization M of the crystal. These two parameters are determined by a consistency requirement, that the mean magnetization of the pair differ from that of the whole crystal of N atoms by factor $2/N$, and by the fact that $M/g\beta$ is the value of the magnetic quantum number M_z of the whole crystal which maximizes the free energy F. It is well known that in large ensembles the partition function has a large maximum, so that instead of summing over all values of M_z it suffices to use the single value of M_z determined by the condition $\partial F/\partial M_z = 0$. The number of complexions, or statistical weight is very sensitive to M_z, and so affects the entropy term in the free energy $U\text{-}TS$. The analytical difficulties are appreciably less with the constant coupling than with the B-P-W method while the numerical values of the Curie point are almost as good as with the latter, as reference to the last column of Table I shows. We should, however, stress that though the constant coupling approximation gives good results for the simple and body-centered cubic lattices, it does not represent a really refined model, since the results depend only on the number of nearest neighbors. It hence does not take account of the cyclic groupings which make different gratings with the same number of neighbors behave differently. Thus the constant coupling approximation predicts ferromagnetic properties for the hexagonal surface grating, though spin wave and B-P-W calculations make it pretty clear that this should not be the case. The failings of the constant coupling approximation are apt to be particularly pronounced when nearest neighbors of a given atom are also neighbors of each other, for then there are short-range cyclic coordinations which are not taken into account. This fact presumably explains why the constant coupling model gives poorer results for the face-centered than for the simple or body-centered cubic gratings (cf. Table I).

Antiferromagnetism. — The series method apparently cannot feasibly be used to determine the Néel point in antiferromagnetic materials, This question has been examined in some detail by Brown and Luttinger [1]. The Néel point is characterized by a maximum rather an infinity in the susceptibility, and so is harder to locate. Furthermore since the series alternate in sign, there is no simple way of determining when they do not converge.

It is, however, possible to compute the Néel point with the B-P-W method. The first paper applying this method to antiferromagnetic media was one by Li [5], in 1951. He treated only spins of $1/2$,

and the extension to spins ≤ 3 was made by Brown and Luttinger. In a forthcoming paper J. S. Smart calculates the susceptibility at the Néel point, and finds good agreement with experiment. The constant coupling approximation can also be applied to antiferromagnetism, as has been done by Kasteleijn and Van Kranendonk in their second paper [6].

Before leaving the discussion of antiferromagnetics we may mention an interesting paper by Miss O'Brien [7] on this subject at very low temperatures, — namely chrome methyl alum which has a Néel point around .02 °K. She shows that the usual credos that dipolar coupling cannot produce a transition temperature in a cubic compound, and that the Ising model does not correspond to a physically real situation, are not true in this material. The dipolar terms do not average out because of a peculiar staggering of crystalline field axis, and the Ising model is applicable because the crystalline field suppresses two components of the atoms magnetic moment, so that the latter is essentially a scalar rather than vector quantity. The Néel point computed on the basic of pure dipolar, and not exchange coupling agrees with experiment practically within the rather large experimental error (25 % or so).

Ferrimagnetism. — In 1956 the B-P-W method was extended to ferrimagnetic media by J. S. Smart [8], though only for somewhat special cases. He assumed, to simplify the analysis, that each lattice has a spin 1/2, that each spin in lattice A is coupled only to n_b nearest-neighbors of atoms B, and each spins of B to n_a of A. The Curie or Néel temperatures which he computes are materially lower than those calculated by Néel with the conventional molecular field method. Such differences are not surprising, for the latter method has an accuracy comparable with only the first approximation $n = 1$ of the series method. The B-P-W and molecular field methods do not always agree as to whether ferrimagnetism should even occur. For the cases that he investigated, Smart concludes that ferrimagnetism can occur only if $n_a . n_b > 5 (n_a + n_b)/2$, whereas there is no condition of this character in the molecular field method. As a check on the accuracy of Smart's work, it may be noted that, according to the sign of J, his formulas reduce to those of Weiis or Li in the special case $n_a = n_b$.

Smart deduces curves for $1/\chi$ *vs.* T above the Néel temperature which are pronouncedly different than those furnished by the molecular field theory. More complete comparison with experiment is highly desirable, although the restriction to $S = 1/2$ makes the theory perhaps too special to make this possible.

In concluding this section, we may remark that the theory for non-conducting ferromagnetic, antiferromagnetic, and possibly ferrimagnetic materials has now reached a sufficient degree of refinement that theory and experiment should be compared more carefully than has previously been done anent the curves $1/\chi$ *vs.* T above the Curie point. Some theoretical insight should thereby be obtained regarding the causes of the observed deviations from linearity, and the distinction between the ferromagnetic and paramagnetic Curie points.

II. **Spin waves.** — Numerous articles have appeared in the past few years on the bearing of spin wave theory on line width and relaxation phenomena in ferromagnetic resonance, interaction with conduction electrons, etc. Also, Herring and Kittel have made important contributions in showing that the applicability of spin wave theory is considerably more general than that of the Heisenberg model. These questions, however, we consider beyond the scope of the present report, and confine our attention to spin wave theory insofar as it affects the calculation of specific heat and susceptibility for the Heisenberg model. So we will discuss the developments in spin wave theory only in rather cursory fashion.

The advances in spin wave theory insofar as we are concerned fall mainly into two categories — refinements in the theory for the ordinary ferromagnetic case, and generalization or extension to include antiferromagnetism and ferrimagnetism.

Higher approximations in the ferromagnetic case. — It is well known that the conventional spin wave theory is not rigorous because only the problem of one reversed spin is solved exactly, and it is assumed that the eigenvalues for n reversed spins can be compounded additively from those associated with single reversals. Numerous attempts have been made to correct for this oversimplication.

The latest and presumably most reliable is that of Dyson [9]. He finds that when the corrections for the interaction between two reversed spins are included, the development of the expression for the saturation magnetization in the vicinity of $T = 0$ takes the form

$$M = M_0[1 - aT^{3/2} - bT^{5/2} + \ldots] \qquad (2)$$

instead of the conventional

$$M = M_0[1 - a'T^{3/2}] \qquad (3)$$

Dysons's result is in disagreement with the earlier results of other workers, who did not agree among themselves, as Néel pointed out in 1954 [10]. It had previously been claimed [11] that the leading correction term to (3) was proportional to T^2 or $T^{7/4}$. It is fortunate that Dyson finds instead

there is a small term in $T^{5/2}$. For practical purposes, the effect of the correction is negligible, as Dyson shows that inclusion of the b term affects the value of $M - M_0$ by less than 5 percent even at half the Curie temperature.

THEORY FOR ANTIFERRO- AND FERRIMAGNETIC MEDIA. — A considerable number of papers have been published by Kaplan, Anderson, Kubo and others [12] since 1950 extending spin wave theory to antiferromagnetic and ferrimagnetic materials. Most of these articles have been concerned primarily with magnetic resonance. We will confine our attention to some recent work of Kouvel and Brooks [13] in which the behavior of the magnetic moment and specific heat at low temperatures is investigated, both theoretically and experimentally.

We will here quote the rather expressive formulas which Kouvel and Brooks derive for the saturation magnetization and specific heat of a ferrimagnetic material at low temperatures :

$$M = M_0 \left[1 - \frac{0.117}{|S_1 - S_2|} \left\{ \frac{kT|S_1 - S_2|}{4|J|S_1 S_2} \right\}^{3/2} \right] \quad (4)$$

$$C_v = 0.113\, Nk \left\{ \frac{|S_1 - S_2|}{4|J|S_1\, S_1} \right\}^{3/2} (kT)^{3/2}. \quad (5)$$

Here J is the exchange integral assumed to be negative, and S_1, S_2 are the spins of the two sublattices. We have assumed that the magnetic atoms form a simple cubic lattice (NaCl type) ; the numerical factors for other cubic lattices have different values than 0.117 and 0.113.

The antiferromagnetic case requires special treatment, as the expression (5) vanishes. Kouvel and Brooks show that for a simple cubic antiferromagnetic lattice, the formula for the specific heat becomes

$$C_v = 13.7\, Nk(kT/12|J|S)^3. \quad (6)$$

The specific heats for antiferromagnetics and ferrimagnetics are thus markedly different, being proportional to T^3 and $T^{3/2}$ respectively. A true antiferromagnetic has no saturation moment, so it is meaningless to talk about how (4) is modified in the antiferromagnetic case. However, for a material having $S_1 = S_2$ but $g_1 \neq g_2$, ferri- as regards magnetic moment, but antiferro as regards angular momentum, it can be shown that the saturation magnetization should behave in the fashion

$$M = M_0(1 - aT^3 + \ldots). \quad (7)$$

It hould be interesting if behavior of this type could be found experimentally.

The proportionality of the specific heat to $T^{3/2}$ for ordinary ferrimagnetics is verified in the measurements of Kouvel [14] on the specific heat of magnetite. This is a striking confirmation of spin wave theory except that the computed and observed proportionality factors multiplying $T^{3/2}$ do not agree. Kouvel notes that in antiferromagnetics, the magnetic T^3 term in C_v may be considerably larger than the ordinary Debye vibrational term of this type and so may be detectable.

III. **Ferro- and ferrimagnetic anisotropy.** — We will discuss the subject of anisotropy in some detail, as it plays a central role theoretically in the understanding of spin-orbit perturbations of crystalline energy levels and it is a matter of great importance in connection with technological applications, notably in the ferrites. We will confine our attention to cubic crystals, as this is the commonest case, and perhaps the most interesting.

OCTOPOLAR POTENTIALS. — The logical starting point for the discussion of cubic anisotropy in a material whose magnetism arises primarily from spin is an effective potential or spin Hamiltonian of the type

$$V = a \left\{ S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 \right\} + C, \quad (8)$$

where a is a constant and

$$C = -\frac{3}{5} a \left[S^2(S+1)^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right]. \quad (9)$$

The constant C is included to make V average to zero when all Zeeman components are weighted equally. Although the C term has no bearing on the amount of anisotropy, its inclusion somewhat facilitates the discussion, as then the matrix elements of (8) have the structure of those of a spherical harmonic of cubic symmetry and degree $n = 4$. So we may term (8) an octopolar potential. It is the potential of lowest degree that gives any deviations of cubic from central symmetry, i.e., from complete isotropy.

Suppose now that the material is magnetized along a direction specified by direction cosines α_1, α_2, α_3 relative to the principal cubic axes. The effect of the exchange forces producing the ferromagnetism we may represent, semi-theoretically, semi-empirically, by introducing a very powerful molecular field which space quantizes S along the direction $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, which we can take as the z' axis. Then the eigenvalues of S_z are $M_s = -S, \ldots, +S$. We therefore transform (8) from x, y, z to the x', y', z' system. Since (8) is small compared to the exchange potential responsible for the molecular field, we may safely drop all terms non-diagonal in M_s, i.e., retain only the part of the transformed potential which is symmetric about the z' axis. (There must be complete symmetry about this axis since it is the only direction of outstanding polarization in the unperturbed system.) The expectation value of this part of (8) is readily shown to have the form

$$< V > = K_1(\alpha_1^2\,\alpha_2^2 + \alpha_3^2\,\alpha_1^2 + \alpha_2^2\,\alpha_3^2) + < V_0 > \quad (10)$$

where $< V_0 >$ is independent of the direction cosines, and K_1, the anisotropy coefficient, is

$$K_1 = -2a < \frac{35}{8} M_s^4 - \frac{15}{4} M_s^2 \left(S^2 + S - \frac{5}{6}\right) + \frac{3}{8} S(S-1)(S+1)(S+2) >. \quad (11)$$

The idea of using an octopolar potential (8) to explain ferromagnetic anisotropy was first due to Bloch and Gentile [15]. However, the model strikes something of a snag when one tries to apply it to ferromagnetic metals. Namely there is no splitting, and hence no anisotropy from an octopolar potential unless $S \geqq 2$. One can demonstrate this result abstractly by group theory, or more elementarily, simply by noting that the expression (11) vanishes for any possible choice of M_s, $S \leqq 3/2$. Actually the common ferromagnetic metals have a mean value of S per atom considerably less than two. So, unless one assumes some sort of fluctuation effect in the spins per atom, the one-atom octopolar model is incapable of explaining ferromagnetic anisotropy in such cases.

Quadrupole-quadrupole coupling. — To escape this difficulty, the writer in 1937 developed a quantum-mechanical treatment [16] of quadrupole-quadrupole coupling between atoms, — a model which has already been considered classically in one phenomenological form or another by various authors, notably Akulov [17]. In the quadrupole-quadrupole model, the anisotropy is considered to arise from the coupling between atoms rather than from the anisotropy in the crystalline field acting on a single atom. The simplest potential of the quadrupole-quadrupole type is

$$V_{qq} = A(\mathbf{S}_i . \mathbf{r}_{ij})^2 (\mathbf{S}_j . \mathbf{r}_{ij})^2, \quad (12)$$

where r_{ij} is the radius vector connecting atoms i and j. A coupling of the type (12) arises from the interaction of spin-orbit coupling and exchange energy, when the perturbation developement is pushed far enough to include terms of the fourth order in the spin-orbit coupling, and the exchange energy between the two atoms is included in the unperturbed energy and is dependent on how the orbital angular momentum in excited states is aligned relative to the line joining the two atoms. Coupling of this type is one form of what is called " anisotropic exchange ", although the term is most commonly used for the particular case of a lower order effect of pseudodipolar structure which we will discuss later. Even the effect of the octopolar splitting is called anisotropic exchange by the Japanese writers ; the usage is a purely semantic question. The octopolar member makes the energy in the molecular field, which is essentially exchange energy, a function of direction. Practically every model of anisotropy is caused by anisotropic exchange in the general sense of the word. The spin-orbit coupling makes the exchange energy anisotropic because it makes the spin conscious of the dependence of inter-atomic energy (including that portrayed by molecular fields) on how the orbital wave functions are oriented. An elaborate attempt to trace the origin of anisotropy in interatomic forces has been made by Carr [18] ; even crystalline potentials ultimately are of interatomic origin.

At first sight the octopolar and quadrupolar mechanisms seem quite different, but actually this is not the case. The quadrupole-quadrupole interaction can be regarded, as far as anisotropy is concerned, as simply octopolar coupling in which the unit of structure whose spin is involved in (8) is a " molecule " of two atoms (i.e., any pair of two nearest-neighbors rather than a single atom). One sees immediately why there can be cubic anisotropy from q-q coupling between atoms of spin unity of greater, since then the resultant spin can be two and so give splitting in the octopolar effect (8). If the spins are only $1/2$, however, the q-q mechanism is inoperative for anisotropy, as the collective spin of the pair cannot exceed unity. It seems fairly evident that if

$$\mathbf{S}_j = \mathbf{S}_j = \frac{1}{2} \mathbf{S},$$

the expression (12) becomes a biquadratic form in the components of $\mathbf{S}$ which will be similar to (8) after averaging over all pairs if the vectors r_{ij} are distributed equally in certain preferred directions differing from each other only by a cubic " covering " operation.

The argument can be described more exactly as follows. Any wave function for a pair of atoms can be expressed in the form

$$\Psi = \sum_{S, M_s} C_{SM_s} \Psi_{SM_s}, \quad (13)$$

where S and M_s denote eigenstates of the pair's collective spin S and its component in the direction of the molecular field. The expectation value of the q-q coupling (12) then acquires the form

$$< V_{qq} > = \sum_{S,S',M_s} < SM_s | V_{qq} | S'M_s > < SM_s | \rho | S'M_s >, \quad (14)$$

where

$$< SM_s | \rho | S'M'_s > = C_{SM_s} C_{S'M'_s}.$$

The elements of (14) non-diagonal in M_s have been dropped, as can safely be done for the same reasons of symmetry as explained in connection with the passage from Eq. (8) to (10). The state of the system need not necessarily be capable of description by a wave function, i.e., can be a " mixture " in the von Neumann sense, in which case ρ is to be interpreted as a density matrix. (The real reason for our ability to neglect the elements of V_{qq} non-diagonal in M_s is that the corresponding off-diagonal elements of ρ vanish because there is no statistical correlation between different values of M_s if the direction of outstanding magnetization is the same as the direction of quantization). The elements $(SM_s|V_{qq}|SM_s)$ in (14) are of precisely the same structure as those averaged in (11), except for a proportionality factor dependent on S. This

fact can be demonstrated by group theory, or otherwise. The non-diagonal elements in S are of subordinate importance, and are absent entirely if the two constituent atoms have spins of 1, as then only the maximum value of S viz., $S = 2$, can contribute to the ansitropy. Since the distribution among the various values of S is a function of temperature, the variation of susceptibility with temperature can be different for the q-q model than for the pure octopole potential which involves only one S.

Temperature dependence of anisotropy resulting from an octopolar potential. The tenth power law. — One of the greatest successes of theory is that one can show that an octopolar potential (8) leads to a relation between the anisotropy constant K_1 and the saturation intensity of magnetization M of the form

$$K_1/K_{10} = (M/M_0)^{10} \tag{15}$$

where the zero subscript denotes values at $T = 0$. The result (15) is, of course, really a connection between K_1 and M, but we discuss (15) under the heading of temperature dependence because it enables one to compute the variation of K, with T if that of M is known, either experimentally or theoretically.

The relation (15) can be derived very generally. Existing proofs [19, 20] give rather too much the impression that they hinge on somewhat special assumptions, e.g., classical limits, spin wave models, etc., depending on the kind of analysis. It therefore seems worth while to give here a proof which is general and simple. At $T = 0$ the only inhabited state is, of course, that of maximum spin in the direction of magnetization i.e., $M_s = S$. If the temperature is raised somewhat, the state $M_s = S - 1$ will also begin to be populated. Let us denote by $1 - y$ and y the fractional populations of the states $M_s = S$ and $M_s = S - 1$ in (11). If $f(M_s)$ denote the expression (11) regarded as a function of M_s, the anisotropy constant at low temperature should be given by

$$\frac{K_1}{K_{10}} = \frac{(1 - y)\, f(S) + yf(S - 1)}{f(S)}. \tag{16}$$

where K_{10} is the value of K_1 at $T = 0$.

Using the formula (11) to evaluate f, one finds immediately $f(S - 1) = (1 - 10/S)\, f(S)$ and so

$$\frac{K_1}{K_{10}} = 1 - \frac{10}{S}y. \tag{17}$$

The saturation intensity of magnetization is proportional to M_s, and hence

$$M = M_0 \left\{ (1 - y) + \frac{(S - 1)}{S}(y) \right\} = M_0 \left\{ 1 - \frac{y}{S} \right\}. \tag{18}$$

Comparison of (17) and (18) suggests at first sight a linear relation

$$\frac{K_{10} - K_1}{K_{10}} = \frac{10(M_0 - M)}{M_0}. \tag{19}$$

However, we must remenber that the anisotropy vanishes at the Curie point. An extrapolative formula which meets this condition and which agrees with (19) in the low temperature domain, where the anisotropy is appreciable is clearly the relation (15).

So far we have used quantum mechanics. In classical theory treated by Zener [19] the anisotropy coefficient K_1 is proportional to the zonal harmonic

$$P_4 (\cos \theta) = \left\{ \frac{35}{8} \cos^4 \theta - \frac{15}{4} \cos^2 \theta + \frac{3}{8} \right\} \tag{20}$$

where θ is the angle between the spin vector S and the direction of magnetization (cf., Eq. (11)), where in the classical limit $M_s/S \sim \cos \theta$ and only the terms of highest degree in M_s, S need be retained). The anisotropy is proportional to the average of (20). At low temperatures, the deviations of cos θ from unity are small, and so

$$P_4 (\cos \theta) \sim (1 - 5\theta^2) \tag{21}$$

and

$$K_1 = K_{10} [1 - 5 < \theta^2 >_{AV}]$$

since $\cos \theta = 1$ at $T = 0$. The magnetization is proportional to cos θ and so at low temperatures

$$M = M_0 \left(1 - \frac{1}{2} < \theta^2 >\right). \tag{22}$$

Hence we are again led to a relation of the form (19) which extrapolates to (15) when the proper behavior at the Curie temperature is included. Zener is able to derive (15) exactly rather than by extrapolation, but the classical diffusion model which he uses is physically admissible only at low temperatures, where (19) is valid.

Temperature variation for quadrupole-quadrupole coupling. — If the spins of the two adjacent atoms are parallel, then only the state of maximum collective spin for the two atoms contributes to the density matrix, and the temperature variation of the anisotropy will be precisely the same as with the octopole potential. In the spin wave picture, at low temperatures two adjacent elementary magnets are practically parallel, so that this assumption is warranted, and the tenth power law is valid. Originally the writer [16] obtained a sixth power law, as he assumed that the averages for adjacent atoms could be computed independently. Then the anisotropy coming from (12) is proportional to

$$[< P_2 (\cos \theta) >]^2 \sim < 3M_{si}^2 - S_i(S_i + 1) >^2$$
$$\sim C(1 - 6yS_i^{-1} + \ldots)$$

instead of $C(1 - 10\, S_i^{-1}\, y)$ if the populations of $M_s = S_i - 1$, S_i are j, $1 - y$. Keffer [20] first pointed out clearly the cause for this difference. Actually, from the spin wave model, or otherwise, we know that there is a high degree of correlation

between neighboring spins in the region where anisotropy is important. Until recently, it was generally believed that the tenth power law was strikingly confirmed experimentally in iron, but new or revised experimental data seem to indicate that at low temperatures a lower power, perhaps 5 is required. Carr suggests that the discrepancy may be caused by thermal expansion, neglected in the usual theory.

We can trace the difference betwen the correlated and uncorrelated models a little further. The uncorrelated model is equivalent to using Wigner coefficients to compute the values of C in (13), and then averaging over different values of M_{s1}, M_{s2} thus resolved into the S, M_s system of representation. The state $M_s = S - 1$ makes a contribution to K_1 of opposite sign to that of S, and of much larger absolute magnitude. This is the basic reason why such a high power of M/M_0 as the tenth appears in the expression for K_1. For example, for $S = 2$ the values of the bracketed factor in (11), are respectively $3/2$, -6, $+9$ for $M_s = 2, 1, 0$. With uncorrelated atoms, reducing M_s may reduce S, and the repercussion on the anisotropy is less drastic than if M_s is changed but S kept unaltered. Consider, as a particular case, two spins of magnitude 1 with quadrupole-quadrupole coupling. Only the state $S = 2$ contributes to (14), as already mentioned. However, if M_s is reduced from 2 to 1 corresponding to the two possibilities 0, 1 and 1, 0 in individual spacial quantization, half the time the system will be in a state $S = 1$ rather than $S = 2$, in accord with the fact that the Wignerian resolution of $0, 1 + 1, 0$ involves $S = 1$ and $S = 2$ equally. This means that 50 % of the time the reduction in M_s simply " washes out " the anisotropy. Hence instead of $K_1 = K_{10}[(1 - y) - 4y]$ we have

$$K = K_{10}[(1 - y) - 2y] = K_0(1 - 6y/S)$$

giving us the sixth rather than tenth power law (cf., Eqs. (17) and (18)).

We must by all means mention that Akulov [17] obtained the tenth power law as far back as 1936. He used a classical calculation more or less equivalent to that involved in our Eqs. (20) and (21). He ostensibly assumed that all magnets in the crystal were parallel and precessed together around the direction of the field. This picture is not correct, and so at one time the writer criticized Akulov's calculation. However, since the quadrupole-quadrupole forces are of short range, it is sufficient to assume that adjacent spins are substantially parallel. The spin wave picture shows that this is the case at low temperatures, for the spin waves can be regarded as a sort of corkscrew precession of the spin distribution. So one can now easily understand why Akulov's calculation led to the correct result, and only requires a minor difference in interpretation to be physically admissible.

Higher order harmonics. — To explain the higher order anisotropy $K_2\,\alpha_1^2\,\alpha_2^2\,\alpha_3^2$ it is necessary to introduce terms of the sixth order in the spins, whose transformation properties correspond to those of a spherical harmonic of the sixth rather than fourth degree. Still higher order terms are in principle possible. If we consider the anisotropy associated with poles of the $2n$ th degree, and denote by $K^{(2n)}$ the corresponding anisotropy, the generalization of (15) is

$$(K^{(2n)}/K^{(2n)}{}_0) = (M/M_0)^{\frac{n(n+1)}{2}} \qquad (23)$$

a result first given by Zener for a classical model. It is necessary that n be even, and that $S \geqq n/2$ to get a non-vanishing anisotropy.

The anisotropy coefficients $K^{(2n)}$ satisfying equation (23) are not to be confused with the conventional higher order anisotropy coefficients of the experimentalists, as the angular dependence is different except in the case $n = 4$; for instance, $K^{(12)}$ is a linear combination of K_1 and K_2.

To prove (23) classically, we need only note that the expansion of $P_n(\cos\theta)$ about $\theta = 0$ is

$$P_n(\cos\theta) = P_n(1)\left[1 - \frac{1}{4}n(n+1)\theta^2 + \ldots\right] \qquad (24)$$

us one sees from the differential equation

$$\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{dP_n}{d\theta}\right] + n(n+1)P_n = 0$$

of zonal harmonics. When (21) is replaced by (24), we obtain (23) in place of (15).

The same result also holds true in quantum mechanics, as is most readily demonstrated by the Kramers symbolic method [21]. The transformation properties of P_n are those of $\xi^n\eta^n/n\,!$ in his symbolism. His elegant application of spinor analysis shows that the diagonal matrix elements $< SM|V^{2n}|SM >$ of a potential corresponding to poles of the $2n$th degree (whose transformation properties under rotation are similar to those of P_n) are proportional to $(S+M)!\,(S-M)!$ times the coefficient of

$$A^{*S+M}\,A^{S+M}\,B^{*S-M}\,B^{S-M}\,a^n\,b^n$$

in the expression

$$[AA^* + BB^*]^{2S-n}\,[aA^* + bB^*]^n\,[aB - Ab]^n$$

Consequantly one has

$$< S-1|V^{(2n)}|S-1 > = \left[1 - \frac{n(n+1)}{2S}\right] < S|V^{(2n)}|S >$$

whence (23) follows in the same fashion as did (15) from (16) and (17).

Higher order effects of terms of less than cubic symmetry. — Coupling of dipolar or pseudo-dipolar structure

$$C[\mathbf{S}_i\,.\,\mathbf{S}_j - 3r_{ij}^{-2}(\mathbf{S}_i\,.\mathbf{r}_{ij})\,(\mathbf{S}_j\,.\mathbf{r}_{ij})] \qquad (25)$$

is well known generally to average to zero if there is cubic symmetry. However if one consider second order effects, i.e., the perturbing influence of the part of (25) which is non-diagonal in the exchange or molecular field energy, an anisotropic member of cubic structure can be obtained, as has been shown by various writers [16, 22]. In an interesting recent paper, Wolf [23] has called attention to a similar situation in connection with a one-atom spin-Hamiltonian with axial symmetry, i.e.,

$$V = aS_z^2$$

or more generally (rhombic symmetry),

$$V = a_1 S_x^2 + a_2 S_y^3 + a_3 S_z^2. \qquad (26)$$

In the first approximation the effect of (26) is independent of direction if there is cubic symmetry. However, in the second approximation (26) will contribute to the anisotropy in the order a^2/J or, equivalently $a^2/g\,\beta\,H_{ex}$ where J is the exchange integral and H_{ex} is the exchange field.

The theory for the second order effects mentioned in the preceding paragraph has the merit that it gives a contribution to K_1 whose sign is unambiguous for a given lattice arrangement. According io unpublished work of Keffer, it gives the tenth power law (15) like the octopolar model if the corresponding approximations are made in both cases.

The strange case of nickel. — This metal has an anisotropy which varies approximately as the fiftieth power of the magnetization at low temperatures. No proper explanation of this behavior has been devised. Since nickel has a magnetic moment of less than a Bohr magneton per atom, it is natural to try and attribute its magnetization to the higher order affect of pseudo-dipolar coupling, as this is the only mechanism which gives anisotropy from a pair of atoms when $S = 1/2$. The resulting anisotropy, though of proper sign at low temperatures, has nothing like fast enough variation with temperature. A possibility to be considered is an octopolar potential from clusters of four atoms each with spins $1/2$, or transient pairs each with spin 1, so that the collective spin is 2. However, such models, none too likely in the first place, give the tenth rather than fiftieth power. We will not pursue this subject further especially since nickel is a conductor and so not a good substance anyway to test calculations based essentially on the Heisenberg model.

Ferrites. — On the other hand, the ferrites should be a good proving ground. The Mn^{++}, Fe^{+++} and Fe^{++} ions all have spins of 2 or greater. So one can try applying the one-atom octopolar model with much better justification than in metals. This has been done by Yosida and Tashiki [24] and by Wolf [23]. A difficulty is that the ferrites are composed of two or more kinds of magnetic ions, and one must segregate the contributions of individual ions to the observed total anisotropy. To facilitate this resolution, Yosida and Tachiki calculate first of all the amount of anisotropy to be expected from the nickel ions. They find that it accounts for only a small percentage of the measured anisotropy of nickel ferrites, and so attribute the anisotropy primarily to other ions in these compounds. This conclusion is probably correct, for the anisotropy of nickel ions is low on two counts ; its ground orbital state is non-degenerate in a cubic field, and its spin quantum number is $S = 1$, so that it is incapable of splitting in an octopolar potential of type (8). It should not however, be inferred that a one-atom model of type $S < 2$ is incapable of generating any anisotropy, for even without such a splitting, the polarizability in the exchange field need not be centrosymmetric, as Yosida and Tachiki show. They also essay a calculation of the anisotropy contributed by the ferrous ion Fe^{++}. It is surprising that the anisotropy is not much larger than it is in comparison with ferric and manganic ions, for Fe^{+++} and Mn^{++} have ^6S ground levels, whereas the orbital degeneracy of the ground state of the Fe^{++} ion is lifted only in virtue of the non-cubic part of the crystalline field. Yosida and Tachiki assume, in accord with crystallographic evidence, that this part of the field is mainly of trigonal symmetry, which can split the cubic Γ_5 orbital triplet into a doublet and singlet. The only moderate anisotropy of the ferrous ion shows unequivocably that the singlet is deepest. By assuming a fairly large trigonal splitting, determined from the observed g-factor, these workers compute an anisotropy coefficient K_1 of the proper order of magnitude and sign. This is a difficult and tricky calculation, even as regards the question of sign. Yosida and Tachiki properly include besides the usual $A\,.\mathbf{L}.\mathbf{S}$ term, a spin-orbit coupling of the form

$$\rho\left[(\mathbf{L}.\mathbf{S})^2 + \frac{1}{2}(\mathbf{L}.\mathbf{S}) - \frac{1}{3}L(L+1)\,S(S+1)\right] \qquad (27)$$

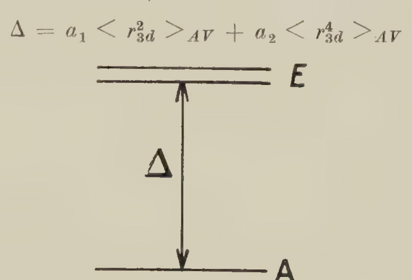
which results from spin-spin interaction inside the ion. The potential (27), though much smaller than the conventional spin-orbit term, can be quite important in creating cubic anisotropy, as it can do so in the second rather than fourth order. It is much easier to obtain a positive than a negative K_1. Both the fourth order effect of $A\mathbf{L}.\mathbf{S}$ and the second order effect of (27) give a positive K_1. Though they do not mention this fact explicitly, Yosida and Tachiki are able to obtain a negative K_1 from the manifold Γ_5 only because of a cross-effect involving $A\mathbf{L}.\mathbf{S}$ to the second power

and (27) to the first. The constants ρ and A have to be just right to make the cross term preponderant. There are other effects besides those considered by Yosida and Tachiki which might modify the results ; viz., the polarization by the exchange field, and various two-atom effects, such as pseudo-dipolar or quadrupole-quadrupole couplings. Wolf points out that the misplacing of a few ions in tetrahedral rather than octohedral sites may profoundly influence the anisotropy ; because of inversion of the Stark pattern, a misplaced nickel iron, for instance, can become very strongly anisotropic like cobalt. In the case of the Mn^{++} and Fe^{+++}, Yosida and Tachiki do not attempt to compute the absolute magnitude of the anisotropy constants theoretically, but instead wisely take these from the experimental data on anisotropy and magnetic resonance. The anisotropy of the Fe^{+++} ions is apparently of opposite sign on the two kinds of sites, and considerably larger in magnitude than for the Mn^{++} ions.

Yosida and Tachiki study in some detail the temperature variation of the anisotropy of the Fe^{+++} and Mn^{++} ions on the basis of the one-atom octopolar model (8). They find good agreement with experiment, using Eqs. (10) and (11) with the distribution of values of M_s as a function of T determined by means of a molecular field model. They also find that this model represents quite well the dependence of magnetization on temperature. This is rather surprising as spin-waves should work better than Brillouin functions at very low temperature but they focus their attention primarily on somewhat higher temperatures. They find, in agreement with experiment, that the magnetization at medium temperatures (around a third to a half the Curie point), the anisotropy is somewhat higher than given by the tenth power law (15). This is not too surprising, for (15) is an extrapolative bridge between (19) at very low temperatures and proper behavior at the Curie point. At very low temperatures, the calculations with any octopolar model must of necessity agree with (15) or (19), but at medium temperatures the anisotropies which Yosida and Tachiki compute should be more reliable than those furnished by the connection formula (15).

THE GREAT ANISOTROPY OF THE COBALT FERRITES. — The cobalt ferrites have an anisotropy ten to a hundred times larger than the other ferrites. This fact has generally been regarded as something of a mystery, though various writers [23, 24] have suggested that it might somehow be attributed to a degenerate basic orbital state. Yosida and Tachiki give the impression that cobalt is a more complicated ion to treat than the others. Actually it may be easier, as anisotropy enters as a lower order effect. One can show [25] that the splitting of the cubic orbital triplet Γ_4 into a doublet E and a singlet A by a trigonal field along the [111] axis, which presumably is the dominant non-cubic correction, should be of the form.

$$\Delta = a_1 < r_{3d}^2 >_{AV} + a_2 < r_{3d}^4 >_{AV}$$



and that furthermore the constants a_1, a_2 should have values in Co^{++} respectively $-1/10$ and $-3/2$ those in Fe^{++}, provided the crystalline potential, i.e. the configuration of the surrounding atoms is the same. Hence, for most values of a_1, a_2, the splitting Δ should change sign in passing from Fe^{++} to Co^{++}. The comparatively small measured anisotropy of the ferrous ions requires that the A level be lowest in Fe^{++}. One can expect that then the orbitally degenerate E pair is deepest in Co^{++}, and if so an enormous anisotropy results. It can be further shown that then the direction of easy magnetization is [100], in agreement with experiment. The unusual anisotropy of the cobalt ferrites is hence qualitatively understandable. Furthermore, in a recent publication, J. C. Slonczewski [26] has a considerable measure of quantitative success in accounting for the magnitude and temperature variation of the anisotropies of ferrites containing small concentrations of cobalt, on the assumption that the E levels are deepest and that Δ is very large compared to the spin-orbit constant. With this model, the formula for the anisotropic part of the energy at $T = 0$ is very simple. If the crystalline field is not powerful enough to destroy ll coupling, the angular momentum of an E state about the trigonal axis t is $+\frac{3}{2}(h/2\pi)$. As $S = 3/2$ the spin-orbit energy is $-\frac{9}{4}|A\cos(M, t)|$ and is directionally dependent. If the magnetization M is along the [100] direction, $|\cos(M, t)| = 1/\sqrt{3}$ while for [111], this cosine factor is unity for one-fourth and $1/3$ for three fourths of the ions. If the gaseous value 180 cm^{-1} is employed for the spin-orbit constant A, the computed anisotropy $E(111) - E(100)$ per cobalt ion is 30 cm^{-1}, about twice that observed for small concentrations of cobalt. The agreement as regards order of magnitude is quite satisfactory in view of the approximations made. This calculation gives only the part of the anisotropy which is linear in the concentration of cobalt. At higher concentrations there

are deviations from linearity which are presumably due to interactions between cobalt ions, for which an adequate theory has not yet been developed.

The writer wishes to express his thanks to the staff of the University of Hawaii for the use of their journals and library facilities, which made possible the writing of the present report.

REFERENCES

[1] BROWN (H. A.) and LUTTINGER (J. M.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 685. BROWN (H. A.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 624.
[2] RUSHBROOK (G. S.) and WOOD (P. J.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1955, A **68**, 1161 ; 1957, A **70**, 765, DOMB (C.) and SYKES (M. J.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1956, B **69**, 486 ; *Proc. Phys. Soc.*, 1957, A **240**, 214. For references on development of the specific heat caused by exchange coupling, see DOMB (C.) and SYKES (M. F.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1415.
[3] KASTELEIJN (P. W.) and VAN KRANENDONK (J.), *Physica*, 1956, **22**, 317.
[4] OGUCHI (T.), *Prog. Theor. Physics*, 1955, **13**, 148.
[5] LI (Y. Y.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 721.
[6] KASTELEIJN (P. W.) and VAN KRANENDONK (J.), *Physica*, 1956, **22**, 367.
[7] O'BRIEN (M.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1573.
[8] SMART (J. S.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 585.
[9] DYSON (F. J.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1217, 1230.
[10] NÉEL (L.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 748.
[11] OPECHOWSKI (W.), *Physica*, 1937, **4**, 715. SCHAFROTH (M. R.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1954, A **67**, 33. VAN KRANENDONK (J.), *Physica*, 1953, **21**, 81, 749 and 925.
[12] KAPLAN (H.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 121. ANDERSON (P.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 694. KUBO (R.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 568. VONSOVSKIJ (S. V.) and SEIDOV (Ju. M.), *Izvest. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1954, Ser. Fiz **3**, 319. For other references see sections VII-IX of a survey article on spin-waves by VAN KRANENDONK and VAN VLECK in the January, 1958. *Rev. Mod. Physics.*
[13] KOUVEL (J. S.) and BROOKS (H.), *Tech. Report* 198, Cruft Laboratory, Harvard University, 1954. KOUVEL (J. S.), *Tech. Report* 210, *ibid.*, 1955.
[14] KOUVEL (J. S.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1489.
[15] BLOCH (F.) and GENTILLE (G.), *Z. Physik*, 1931, **70**, 395.
[16] VAN VLECK (J. H.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1178.
[17] AKULOV (N.), *Z. Physik*, 1936, **100**, 197.
[18] CARR (W. J.), Jr., *Phys. Rev.*, 1950, **108**, 1158.
[19] ZENER (C.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1335:
[20] KEFFER (F.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1692. BRENNER (R.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1539. CARR (W. J.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 436.
[21] KRAMERS (H. A.), *Collected Scientific Papers*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1956 ; or, *Proc. Amsterdam Acad.*, 1930, **33**, 953 and 1941, **34**, 965.
[22] VAN PEYPE (W. F.), *Physica*, 1938, **5**, 465. TESSMAN (J. R.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1192.
[23] WOLF (W. P.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1152.
[24] YOSIDA (K.) and TACHIKI (M.), *Prog. Theor. Physics*, 1957, **17**, 331.
[25] VAN VLECK (J. H.), *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 79.
[26] SLONCZEWSKI (J. C.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 498. *Phys. Rev.* 1958, **110**, 1341.

DISCUSSION

Mr. Kikuchi (Comment). — The results of the constant coupling approximation had been obtained before van Kranendonk and Kasteleijn as follows :

(1) YVON (J.), *Cahiers de Physique*, 1943.

(2) KIKUCHI (R.) and BUSSEIRON-KENKYU (in *Japanese*, 1951) reported at the Durham meeting of *American Physical Society*, 1953.

(3) NAKAMURA (T.) and BUSSEIRON-KENKYU (in *Japanese*, 1953). The first two people used different method from van Kranendonk's but Nakamura's method is exactly the same as the constant coupling method. Kikuchi's paper has appeared in English in the latest issue of *Annals of Physics.*

Mr. Nagamiya. — I might add : Nakamura has shown by his method that the susceptibility of an antiferromagnet with spin $1/2$ shows a maximum at a temperature which is slightly higher than the Néel temperature.

Mr. Vonsovskij. — What is the shape of the dispersion relation for spin waves in ferrimagnetic substances with equal spins on the sublattices ($|S_1| = |S_2|$) and $g_1 \neq g_2$? Our recent calculations (Turov, Irkhin and Vonsovskij) give a linear dispersion formula, and lead to a T^2 law for the magnetization, whereas you obtain a T^3 law.

Mr. Van Vleck. — According to the theory of Kouvel and Brooks, the energy of the lowest energy spin waves is proportional to the wave number k, and the deviations of the saturation magnetization from its maximum value are proportional to T^3.

Mr. Riste. — Concerning the dispersion relation in ferrites, I may call to your attention a paper by KAPLAN (T. A.) (in *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 182.) where he claims to have found a mistake in the calculation by Vonsovskij and Sedov when they obtained a linear relation. When introducing a correction Kaplan finds that V. and S.'s calculation also gives a quadratic law. Neutron scattering experiments by BROCKHOUSE (published in *Phys. Rev.*) and by RISTE, BLINOWSKI and JANIK (to be published in *Phys. Chem. Solids*) are in agreement with the quadratic law.

Mr. Wohlfarth (adds the following remarks). — The $T^{3/2}$ law holds almost up to the Curie point in Gd. This would agree with Dyson's calculations.

It is not certain that the $(M/M_0)^{10}$ power law for the variation of K_1 in iron is completely substantiated by experiment, because of experimental errors. Another exponent might also fit the measurements.

It would be interest to calculate K for CoPt and FePt, which are tetragonal, and have exeedingly high K values.

Mr. Kittel. — Prof. Van Vleck and I have extended the theory of the temperature dependence of anisotropy to include the magnetoelastic terms in the free energy. We are then able to discuss the temperature dependence of magnetostriction. We find that the " five constant " fit to the magnetoelastic energy of a cubic crystal, where expressed properly in terms of spherical harmonics, gives one contribution varying with temperature as $(M/M_0)^3$ and one contribution varying as $(M/M_0)^{10}$.

Mr. Jacobs. — The magnetocrystalline anisotropy constants of Fe at 77 °K usually used in recent graphs of (K/K_0) vs (M/M_0) comes from Dr. Bozorth' texbook. More recently, in the Handbook of the American Inst. of Physics, Dr. BOZORTH reports a lower value. An identical value is obtained in current work by Dr. C. D. GRAHAM (*Gen. Elec.*, U. S. A.). The use of these values in the above graph suggests a lower value of power law dependency, e.g. perhaps 4 instead of 10.

Mr. Dreyfus. — Les interactions dipolaires magnétiques ont pour effet d'affecter considérablement la forme de la relation de dispersion des ondes de spin. Ceci a été montré par Holstein et Primakoff et plus récemment par Kittel. J'ai calculé l'influence de ces interactions sur les propriétés thermodynamiques. Le résultat est le suivant : pour l'aimantation la loi en $T^{3/2}$ est changée en T^2. Pour la chaleur spécifique la loi est changée de $T^{3/2}$ en $T^{5/2}$. Ces effets ne sont sensibles qu'en dessous d'une température dépendant de l'intensité d'aimantation (pour le fer de l'ordre de 1 à 2 °K, pour les ferrites de l'ordre de 10 fois moins). A des températures encore plus basses, les modes « magnétostatiques » deviennent seuls importants et les propriétés thermodynamiques dépendent alors de la forme de l'échantillon.

Mr. Pearson. — I should like to ask Prof. Van Vleck if he could offer some explanation of the anomalous temperature variation of anisotropy energy in magnetic (Fe_3O_4) above its transition point.

Mr. Van Vleck. — I know of no explanation.

Mr. Smit. — The degeneracy of the lowest state of cobalt and iron ions in ferrites is determined by the sign of the trigonal field which is superimposed upon the octahedral field. This trigonal field is according to Vonsovskij, due to the non cubical surrounding of the cobalt ion by metal ions. This predicts the correct sign for Co in magnetite. On the other hand the displacement of the oxygen ions, described by the so-called n parameter (n ideal $= 0.375$) also induces a trigonal field, which for $n > 0.375$ is just opposite to that of the metal ions, because it concentrates negative charge around one body diagonal instead of positive charge. Simple calculations, disregarding the polarisation of the oxygen ions, show that the effect of the n parameter is more important than the effect of the metal ions for $n \approx > 0.380$. In ferrites with a large n parameter, as for instance Mn ferrite ($n = 0.385$) and in ferrites with much zinc, one should therefore expect the role of ferrous ions and of cobalt ions to be interchanged. Experimental evidence for this to occur this may be present in cobalt substituted Mn ferrite, in which the effect of Co is more than 10 times as small as in magnetite, and in mixed cristals of Fe_3O_4 and $MnFe_2O_4$ for low concentration of magnetite, in which, after Dr. R. W. Pearson, the anisotropy arising from the extra ferrous ions appears to be positive.

Mr. Nagamiya (remark). — One must be careful in calculating the crystalline field. It represents a combined effect of point changes, space changes, electron transfer, and the exchange of electrons. It is dangerous to draw a definite conclusion from a simple calculation.

ELECTRON INTERACTIONS AND FERROMAGNETISM IN METALS

By D. M. EDWARDS and E. P. WOHLFARTH,
Departments of Mathematics, Queen Mary College and Imperial College, London, England.

Résumé. — On propose que les effets des corrélations entre les électrons dans les métaux ferromagnétiques, qu'on ne saurait oublier dans toute discussion ayant pour base la théorie des électrons collectifs, soient pris en considération dans la théorie des plasmas. On introduit ainsi quelques aspects de la théorie des ondes de spin.

Abstract. — It is suggested that the effects of electron correlation in metallic ferromagnetics, which must be included in discussions based on the collective electron treatment, could be considered from the point of view of plasma theory, and that some features of the spin wave treatment are thereby introduced.

1. Introduction. — The deficiencies of the collective electron treatment of ferromagnetism are well known, the most important one being that correlation effects are not properly included. In this paper a discussion of the interactions of magnetic carriers is given on the basis of plasma oscillation theory. This leads to the conclusion that some aspects of the treatment are conserved but that spin wave characteristics may also be present as a result of the correlation effects. Hence many of the experimental facts previously inexplicable on a pure collective electron treatment (e.g. neutron diffraction [1]) are more readily understood.

2. The interaction of magnetic carriers. — The carriers of ferromagnetism in the transition metals are the holes in the d shells. Owing to the reciprocity of holes and electrons, which is justifiable even for interacting carriers, it is convenient to consider the carriers to be electrons. Two cases have been considered : Firstly a model with a single energy band containing one electron per atom, the electrons being subject to interactions ; in the state of complete saturation every state in this band is occupied. Secondly a similar model but with q electrons per atom, where $q < 1$.

The first case has already been treated by Slater [2]. He found that the states of lowest energy with a single reversed spin have wave functions describing Bloch spin waves with an admixture describing " polar spin waves " corresponding to the removal of the electron with reversed spin to a nearest neighbour. These are states of very high correlation ; they have energies split off from the band-like continuum of states with lower correlation which arise from the removal of the electron to a distant atom.

In the second case ($q < 1$) the system to be considered is a crystal containing N singly charged ions, a uniform background of negative charge of density $(1 - q)\, e$ per atom, and $n = qN$ electrons. When $q \ll 1$ the electronic interaction is unimportant so it is supposed here that $q \sim 1$. Slater's configuration interaction approach is impracticable owing to the high degeneracy of the unperturbed states. A consequence of this degeneracy is that even for complete saturation the lowest states are part of a band-like continuum. This problem may be treated on the basis of plasma oscillation theory.

The Coulomb interactions in the system ensure that the n electrons are fairly uniformly distributed throughout the crystal, and plasma oscillations occur about such an equilibrium distribution. An analysis of the type given by Nozières and Pines [3] makes possible, to a good approximation, a separation of the plasma and particle motions. The particles then interact with a screened Coulomb interaction and their wave functions are subject to certain subsidiary conditions. The plasma oscillations are normally in their ground state so that they make a constant contribution to the energy and need not be considered any further here. Evidence that the d electrons contribute to plasma oscillation in the transition metals is provided by experiments on the energy losses of fast electrons in thin films. The Hamiltonian for the particle motion is

$$H = \sum_i \left\{ P_i^2/2m + V(\boldsymbol{r}_i) \right\} + H_{\text{s.r.}} = H_0 + H_{\text{s.r.}} \quad (1)$$

where $V(\boldsymbol{r}_i)$ is the potential energy of the ith particle in the field of the ions and a uniform negative charge of density e per atom, and

$$H_{\text{s.r.}} = 2\pi e^2 \sum_{k>k_c} \sum_i \sum_j k^{-2} \exp \left\{ i\boldsymbol{k} . (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) \right\}$$

is the short-range part of the Coulomb interaction ($k_c^{-1} \sim$ interatomic distance). It is proposed to treat $H_{\text{s.r.}}$ as a perturbation and the unperturbed wave functions are the eigenfunctions Ψ of the independent particle Hamiltonian H_0 which satisfy

the subsidiary conditions. An approximate form for the subsidiary conditions is

$$\rho_k \Psi = 0 \quad (k < k_c) \qquad (2)$$

where $\rho_k = \sum_i \exp(-i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}_i)$, the density fluctuations of the electrons. Since $k_c^{-1} \sim$ interatomic distance, equations (2) imply that density fluctuations can only occur within regions of this order. In addition, since the number of electrons per atom is only of the order 1, the fluctuations must be small even within these regions. Thus the subsidiary conditions must reduce to a considerable extent the probability of two electons coming together on the same atom. This is significant for the calculation of $< H_{s.r.} >$, the expectation value of the short-range interaction, which includes the exchange energy and determines the " molecular field ". Thus wave functions must be used which satisfy, at least approximately, the subsidiary conditions (2). The required functions are linear combinations of degenerate and nearly degenerate eigenfunctions of H_0 i.e. linear combinations of Slater determinants all having nearly the same total one-electron energy. Thus the one-electron energy distribution is nearly the same as in a simple band calculation. Owing to the strong correlation implied by (2) the expression for $< H_{s.r.} >$ will now contain mainly terms like nearest neighbour exchange integrals involving Wannier functions. Thus the molecular field will depend mainly on interatomic effects, the intra-atomic interactions being greatly reduced. Owing to the strong correlation also the movement of a reversed spin will have close similarities with the movement of a spin wave, the increase of $< H_{s.r.} >$ due to a spin reversal depending on the change in total momentum. The coexistence of band-like one-electron energies and spin-wave-like exchange energies suggests that aspects of both the collective electron treatment and the spin-wave treatment are present. A quantitative discussion of this problem involves a calculation of the Ψ to satisfy (2), leading to a calculation of the total energy spectrum which may be applied in a statistical calculation of temperature effects.

3. **Previous work.** — (*a*) Friedel [4] introduces the idea of a highly screened Coulomb interaction but since the subsidiary conditions (2) and hence correlation are apparently ignored the only contribution to the exchange energy is an intra-atomic one. (*b*) Marshall [5] has applied the ideas of Van Vleck [6] on the movement of holes through the lattice, states of high ionisation being excluded. The conclusions of this work may be similar to that described here. (*c*) Herring and Kittel's [7] discussion leads to results like Slater's for an insulator and suggests that spin wave type states may also exist in metals.

REFERENCES

[1] Elliott (R. J.), *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **235**, 289.
[2] Slater (J. C.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 198.
[3] Nozières (P.) and Pines (D.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 741.
[4] Friedel (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 829.
[5] Marshall (W.), *Nuovo Cimento*, Suppl. 3, 1957, **6**, 1186.
[6] Van Vleck (J. H.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 220.
[7] Herring (C.) and Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 869.

DISCUSSION

Mr. Pratt. — You have pointed out that it is $H_{s.r.}$ which is the determining factor in deciding whether on not the ground state is ferromagnetic. But since there is a Fermi hole around an electron so far as other electrons of the same spin are concerned, it must be that $H_{s.r.}$ is a spin dependent quantity. It would then seem that examination of the ground state by $H_{s.r.}$ must be a rather delicate question. How do you modify the random phase approximation which I gather you have made, so as to accurately describe exchange interactions, which of course are vital to the magnetic ground state ?

Mr. Edwards. — The screening which reduces the interactions to $H_{s.r.}$ is due to purely electrostatic interaction (i.e. that giving rise to the coulomb hole) and should thus be independent of spin. It is expected that the exchange interactions are of short range and so the exchange energy may be treated using the independent particle Hamiltonian involving $H_{s.r.}$.

EXCHANGE INTERACTIONS IN ANTIFERROMAGNETIC SALTS OF IRIDIUM

By J. OWEN,

Clarendon Laboratory, Oxford.

Résumé. — On donne un résumé des travaux récents à Oxford sur la mesure directe par résonance paramagnétique du superéchange entre les ions paramagnétiques dans des cristaux. Les résultats pour les voisins les plus proches des paires dions Ir dans K_2IrCl_6 et $(NH_4)_2IrCl_6$ sont comparés avec les susceptibilités et les propriétés antiferromagnétiques. On discute enfin brièvement le cas du couplage entre trois ions Ir.

Abstract. — A summary is given of recent work at Oxford on direct measurement by paramagnetic resonance of superexchange between paramagnetic ions in crystals. The results for nearest neighbour pairs of Ir ions in K_2IrCl_6 and $(NH_4)_2IrCl_6$ are compared with the susceptibility and antiferromagnetic properties of these salts. The behaviour of groups of three coupled Ir ions is also discussed briefly.

During the past few years the magnetic properties of chloroiridate salts have been extensively investigated[1-5]. The present report summarises some of the results (Table 1) for K_2IrCl_6 and $(NH_4)_2IrCl_6$, particularly the recent experiments of Griffiths, Owen, Park and Partridge [2] and of Cooke, Mc Kim, Lazenby, Owen and Wolf [3]. These salts have face centred cubic structure and show antiferromagnetic behaviour in the liquid helium temperature range. The magnetic carriers are the Ir^{4+} ions, which have configuration $5d^5$, and only one of these d-electrons is unpaired giving an effective electronic spin $s = 1/2$.

Electron spin resonance measurements [1] on magnetically dilute crystals, in which diamagnetic Pt ions are substituted for Ir ions, show that there is approximately 5 % transfer of the unpaired spin from Ir d-orbits to p_π-orbits on each of the six Cl ions in the octahedral $[IrCl_6]^{2-}$ complex.

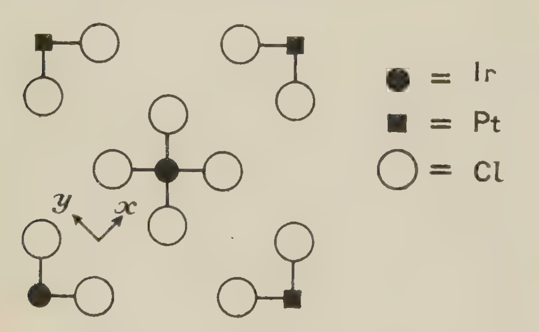


FIG. 1. — Section in (1, 0, 0) plane of face centred cubic Ir, Pt salt showing nn pair of Ir ions. The z axis is along the 1, 0, 0 direction perpendicular to the plane of the paper.

This transfer provides a basis for superexchange coupling [6, 7] between neighbouring Ir ions via intervening Cl ions. The mechanism has been investigated theoretically by Judd [4]. Because of the types of orbit involved, the exchange interaction between nearest neighbours (nn) is expected to be much greater than that between next nearest neighbours (nnn). The situation is therefore different from that in the well known face centred cubic antiferromagnetic MnO discussed by Anderson [7] and others.

The nn interaction has been studied by measuring the electron spin resonance spectrum from pairs of Ir ions occupying nn lattice sites (*fig.* 1) in semidilute crystal where Ir : Pt $\approx$ 1 : 20. The interaction between the two spins s', s'' can be formally written [8]

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{1.2} &= J_{nn}\, s'.s'' + D(2s'_z s''_z - s'_x s''_x - s'_y s''_y) \\ &+ E(s'_x s''_x - s'_y s''_y) = \frac{1}{2} J_{nn}\left[S(S+1) - \frac{3}{2}\right] \\ &+ \frac{3D}{2}\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + \frac{1}{2}E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)\end{aligned}$$

where S is the total spin with values 1 or 0. The isotropic exchange J_{nn} splits the levels into a triplet ($S = 1$) at $J_{nn}/4$ and a singlet ($S = 0$) at $-3J_{nn}/4$. The smaller anisotropic exchange parameters D and E remove the degeneracy of the triplet levels so that they are shifted to $-D$, $\frac{1}{2}D \pm \frac{1}{2}E$ relative to their centre of gravity. Measurement of electron spin resonance transitions between the Zeeman components of the triplet at 20 °K using 1.25 and 3.3 cm wavelength give the values of D and E in Table 1. Because of the presence of the singlet ($S = 0$), the signal intensity I shows a temperature dependence which is approximately of the form

$$I \propto \frac{1}{T}\left[\frac{1}{3 + \exp\,(J_{nn}/kT)}\right]. \quad (2)$$

Measurement of this intensity down to 2 °K

gives the values of J_{nn} in Table 1. The positive sign indicates antiferromagnetic exchange. The size of the measured interactions shows order of magnitude agreement [2, 4] with Judd's theory, though it is difficult to make a close comparison because of lack of knowledge of overlap integrals. The measured symmetry properties are in good agreement with theory, the x, y and z axes being the twofold symmetry axes of a nn pair which can be represented diagrammatically by Ir $<^{\text{Cl-Cl}}_{\text{Cl-Cl}}>$ Ir. (see *fig.* 1). The principal axis z is perpendicular

FIG. 2. — Energy levels of nn pair of Ir ions.

to the plane of the four Cl ions participating in the interaction.

In concentrated crystals, where each Ir ion has twelve nn Ir ions, the high temperature susceptibility (90 to 300 °K) is found [3] to follow a Curie-Weiss law $\chi = C/(T + \theta)$ after correction for diamagnetism and temperature independent paramagnetism. The Weiss constants θ are given in Table 1. Assuming that $J_{nnn} \ll J_{nn}$, it is to be expected that

$$\theta = zJ_{nn}\, s(s+1)/3k = 3J_{nn}/k \qquad (3)$$

where $z = 12$ is the nearest neighbour number. The results appear to be in agreement with this assumption in as much as they give J_{nn} (semidilute) $\approx J_{nn}$ (concentrated).

The Néel temperatures T_n are found [3, 5] to be rather low (Table 1), giving an unusually large θ/T_n ratio of about 10 for the both salts. Dr. P. W. Anderson has suggested (private communication) on the basis of spin wave theory that this might possibly be accounted for by a small value of J_{nnn} given by

$$kT_n \sim J_{nn}^{2/3}\, J_{nnn}^{1/3}. \qquad (4)$$

The values of T_n and J_{nn} in Table 1 thus require that $J_{nnn}/k \sim 0.1$ °K if the results are fitted to (4).

This very small value of J_{nnn} is not inconsistent with the types of orbit used in the superexchange mechanism, nor with the high temperature suscep-

TABLE I

EXPERIMENT	$(NH_4)_2IrCl_6$	K_2IrCl_6	REFERENCE
Dilute crystal, spin resonance			
Spin transfer to each Cl	~ 5 %	~ 5 %	[1]
Semidilute crystal, spin resonance			
Isotropic exchange J_{nn}/k	7.5 ± 1 °K	11.5 ± 1 °K	
Anisotropic $3D/2$	0.63 cm^{-1}	0.67 cm^{-1}	[2]
Exchange $E/2$	0.11 cm^{-1}	0.09 cm^{-1}	
Concentrated crystal, susceptibility			
Weiss constant θ	20 ± 3 °K	32 ± 4 °K	
$J_{nn}/k = \theta/3$	6.7 ± 1 °K	10,7 ± 1,3 °K	[3]
Néel temperature T_n	2.16 °K	3.08 °K	
Concentrated crystal, peak of specific T_n heat			
λ-anomaly	2.15 °K	3.05 °K	[5]

tibility results, as has already been mentioned above. Some further evidence is provided by the fact that no absorption lines from nnn pairs have been seen. This suggests that the anisotropic part of J_{nnn}, say D_{nnn}, is less than about 0.01 cm^{-1}, since the spectrum from nnn pairs would then fall within the line width of the strong line from isolated ions, and so would not be seen. However, though these results suggests that J_{nnn} may be considerably smaller that J_{nn}, it is still not known whether $J_{nnn} \sim 0.1$ cm^{-1} as required by Anderson's suggestion.

Preliminary measurements on semidilute crystals by Mr. B. A. Coles show that there is a many line resonance spectrum which is ascribed to groups of three coupled Ir ions (triplets). The intensity is weak, being of order c times smaller than that from nn pairs, where c is the fractional concentration of Ir. Several different types of triplets are possible. For example, if the three ions are all nn to each other, the interaction, neglecting anisotropic terms, is expected to be [9] $J_{nn}(s'.s'' + s''.s''' + s'''.s')$, giving a quadruplet ($S = 3/2$) at $3J_{nn}/4$, and two doublets ($S = 1/2$) at $-3J_{nn}/4$. If there is no exchange coupling between two of the three ions, the interaction is expected to be of the form $J_{nn}(s'.s'' + s''.s''')$, giving a quadruplet ($S = 3/2$) at $J_{nn}/2$, and two doublets ($S = 1/2$) at 0 and $-J_{nn}$. A third type of triplet can be built from a nn pair one of whose

members has a nnn Ir. The interaction, including anisotropic terms, is expected to be of the form

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{1,2} + J_{nnn}\, s''.s''' \quad (5)$$

where $\mathcal{H}_{1,2}$ is given by equation (1). The approximate energy levels, assuming $J_{nnn} \ll 6D$, are four doublets at $-3J_{nn}/4$, $J_{nn}/4 - D$, $J_{nn}/4 + D/2 \pm [(E/2)^2 + (J_{nnn}/4)^2]^{1/2}$. The inclusion of a nnn Ir thus produces a slight shift in the energy levels of a nnn pair. If the spectrum from such a triple could be resolved and identified experimentally, it might give a direction measure of J_{nnn}.

There are two main conclusions to be drawn from these experiments. First, these chloroiridate salts from an interesting series of face centered cubic antiferromagnetics with relatively strong nn interactions and much weaker nnn interactions. It has been possible to reach a good understanding of the high temperature susceptibility, and in view of the detailed knowledge of the exchange interactions which is available, it seems likely that the low temperature behaviour will be equally well understood in due course. Second, and perhaps more important, the experiments show that magnetic resonance techniques can be used to make direct and detailed measurements of exchange interactions in strongly coupled systems. The method is applicable, in principle, to several well-known anti- and ferrimagnetics in which the magnetic ions can be replaced by diamagnetic ions.

This report represents the work of a number of authors, as given above and in the references, to whom I am greatly indebted for permission to quote their results. I would also like to acknowledge support from the General Electric Research Laboratory, Schenectady.

REFERENCES

[1] Griffiths (J. H. E.) and Owen (J.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **226**, 96. Stevens (K. W. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **219**, 542.
[2] Griffiths (J. H. E.), Owen (J.), Park (J. G.) and Partridge (M. F.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1345 and 1959, accepted for publication in *Proc. Roy. Soc.*
[3] Cooke (A. H.), McKim (F. R.), Lazenby (R.), Owen (J). and Wolf (W. P.), 1959, acceptec for publication, in *Proc. Roy. Soc.*
[4] Judd (B. R.), 1959, accepted for publication, *in Proc. Roy. Soc.*
[5] Bailey (C. A.) and Smith (P. L.), 1959, accepted for publication *in Phys. Rev.*
[6] Kramers (H. A.), *Physica*, 1934, **1**, 182.
[7] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 350, 705.
[8] Baker (J. M.) and Bleaney (B.), Conference on the Physics of Low Temperatures, 1955 (Paris, Institut International du Froid).
[9] Yvon (J.), Horowitz (J.) and Abragam (A.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 165. Kambe (K.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1950, **5**, 48.

DISCUSSION

Mr. Smit. — If such low values of exchange integrals (0.1 °K) are involved, is it then not to be expected that an applied magnetic field will influence the susceptibility ?

Mr. Owen. — I would think that the susceptibility below the transition might be influenced if the magnetic energy were comparable with kT_N, which means a field of order 10 000 gauss for ammonium chloroiridate where $T_N = 2.1$ °K. So far the measurements have been made with much lower fields than this. Dr. Wolf can probably give you further details.

Mr. Wolf. — The susceptibilities at very low temperature were measured in fields up to 1 000 gauss. In this range the susceptibility was found to be independent of field.

THE DETERMINATION OF THE HYPERFINE COUPLING IN FERROMAGNETIC METALS BY NUCLEAR ORIENTATION AND LOW TEMPERATURE SPECIFIC HEATS

By N. KURTI,
Clarendon Laboratory, Oxford.

Résumé. — On a déterminé le couplage hyperfin dans le cobalt métallique et dans des alliages de cobalt. On compare les résultats, obtenus par orientation nucléaire et à partir des chaleurs spécifiques, avec les prévisions théoriques de Marshall. Les mesures de la chaleur spécifique du Terbium métallique mettent en évidence un couplage hyperfin dont la valeur est 6 % inférieure à celle qu'on trouve pour l'ion Tb^{+++} dans un sel paramagnétique.

Abstract. — The hyperfine coupling in metallic cobalt and in cobalt alloys has been determined both by nuclear orientation and by low temperature specific heats. The results are discussed in the light of Marshall's theoretical predictions. Specific heat measurements in Terbium metal indicate a hyperfine coupling which is about 6 % smaller than that found for the Tb^{+++} ion in a paramagnetic salt.

1. **Introduction.** — The knowledge of the hyperfine coupling in ferromagnetic substances, especially in metals, could give, in principle, valuable information about the states of the electrons responsible for ferromagnetism. The idea is very simple. At temperatures that are low compared with the Curie point, all electronic moments are oriented parallel to each other within a domain. Each nucleus will find itself therefore in an effective magnetic field, H_{eff}, which is the same for all. If the nucleus has a magnetic moment μ, and, if the temperature is low enough for the condition $\mu H_{eff} \approx kT$ (usually $T <$ or $\ll 1$ °K) to be satisfied, the nuclear moments will take up the energetically most favourable orientation with respect to H_{eff}. This ordering of the nuclear spins may be observed in one of the two following ways.

(*a*) If the domains throughout the specimen are oriented parallel to each other and if some of the atoms are replaced by a radioactive isotope emitting γ-rays, then these γ-rays will show an anisotropic intensity distribution depending on the degree of orientation of the nuclei.

(*b*) There will be an additional, anomalous specific heat on account of the redistribution among the nuclear magnetic sub-states of different energies. Because of the low temperatures involved this anomalous specific heat can be easily separated from the smaller lattice, electronic and magnetic contributions.

Once H_{eff} is determined by either of these methods, one may compare its absolute value with that found in a paramagnetic salt of the same ion, or one may study its variation with alloying or with change in crystal structure. The analysis of such results has been discussed in detail recently by Marshall [1] and only the essential features need be mentioned here. H_{eff} (for ions of the iron group) may be regarded as resulting from the action of d-electrons and s-electrons. The contribution from an *s*-electron is appreciably stronger than that from a *d*-electron, since the *s*-electron has a finite expectation value at the nucleus ; moreover, it is insensitive to a change of crystalline symmetry. The *d*-electron contribution on the other hand has the character of a magnetic dipole field and will depend both on the symmetry of the crystal field and on the degree of quenching of the orbital moments.

2. **Nuclear orientation in cobalt.** — The first nuclear orientation experiments on a ferromagnetic were done about simultaneously in Oxford [2] and in Moscow [3]. The Oxford experiments were carried out on a single crystal of hexagonal cobalt, in which all the domains are aligned parallel to the hexagonal axis. ^{60}Co was used as radioactive component and the anisotropy $\varepsilon = 1 - W(0)/W(\pi/2)$ of the γ-ray intensity ($W(0)$ and $W(\pi/2)$ are the intensities emitted respectively parallel and perpendicularly to the axis of alignment), measured down to .04 °K was found to be

$$\varepsilon = 7.9 \times 10^{-5} \times T^{-2} \text{ (}^1\text{)} \quad \text{(see Figure 1)}$$

From this, using the best value [4] of the nuclear moment of ^{60}Co we find for the effective field

$$H_{eff} = 193 \text{ k}\text{ø} \text{ (}^1\text{)}$$

The Moscow experiments were presumably carried out on a polycrystalline specimen magnetised by an external field, and the only results quoted

(1) This is smaller than the value quoted in (2b). The difference is due to the omission in that publication of a correction to the temperature measurement.

(10-15 % anisotropy in the temperature range 0.05 °K-0.08 °K) are considerably larger than the Oxford ones.

3. **Low temperature specific heat in cobalt and in cobalt alloys.** — Once these nuclear orientation experiments have shown the existence of an appreciable hyperfine coupling in ferromagnetic cobalt it was clear that specific heat measurements would provide a more convenient alternative for these determinations [5]. Such measurements on Co metal were carried out by Heer and Erickson [6] and by Arp, Kurti and Peterson [7]. Below 1 °K both lattice and the spin wave contribution are negligible, and the specific heat C/R down to 0.3 °K can be represented as a sum of an electronic term T and a hyperfine coupling term a/T^2. Heer and Erickson find $a = CT^2/R = 4.0 \times 10^{-4}$ while the experiments of Arp et al. give $CT^2/R = 4.7 \times 10^{-4}$. The values of H_{eff} calculated from these results are 183 kØ and 200 kØ respectively, as compared with 193 kØ found in the nuclear orientation experiments. A quantitative comparison of these results with those obtained in Co^{++} salts is difficult since in the salts the hyperfine coupling cannot be strictly represented by an effective magnetic field. A qualitative comparison with the specific heats which in magnetically diluted salts range from

$CT^2/R = 10 \times 10^{-4}$ to 25×10^{-4} [8]

indicates that in the metal there can be no appreciable conduction electron polarization since that would tend to increase the effective field and hence the specific heat as compared with the salt.

More recently, further specific heat measurements have been carried out in Berkeley by Arp and Peterson [9] on a 60 % Co — 40 % Ni and an 18 % Co — 82 % Fe alloy. The expected behaviour of these alloys has been discussed by Marshall [1] and [10] who has shown that although both these alloys are cubic, they will have different values of H_{eff}. In the Co-Ni alloy the electronic structure of the Co remains fundamentally unchanged as compared with pure cobalt. But, because of the cubic symmetry, the dipolar coupling between electron spin and nuclear spin vanishes and the H_{eff} is expected to be reduced from the 200 kOe in pure Co to about 100 kØ in the Co-Ni alloy. Arp and Peterson [9] find $H_{eff} = 160$ kØ, that is the right trend but no quantitative agreement.

For the Co-Fe alloy the position is different since in these alloys according to Lomer and Marshall [11] the electronic configuration of the Co is changed as compared with the pure metal. Marshall [10] predicts that because of the less effective quenching of the orbital moment the H_{eff} will actually be higher than in pure hexagonal cobalt. The figure he gives is 670 kØ while Arp and Peterson [9] find 300 kØ. Here again the trend is as expected but there is no quantitative agreement.

4. **The specific heat of Gd and Tb.** — The study of rare earth metals seemed promising, since in them, thanks to good shielding, the 4*f* shell may be expected to be sensibly the same in the metal and in the salts. Thus any contribution from conduction electron polarization could be detected more easily. Moreover, because of the low Curie points the relative importance of the spin wave term is bigger than in the iron group, and specific heat measurements at low temperatures might permit its separation from the electronic term.

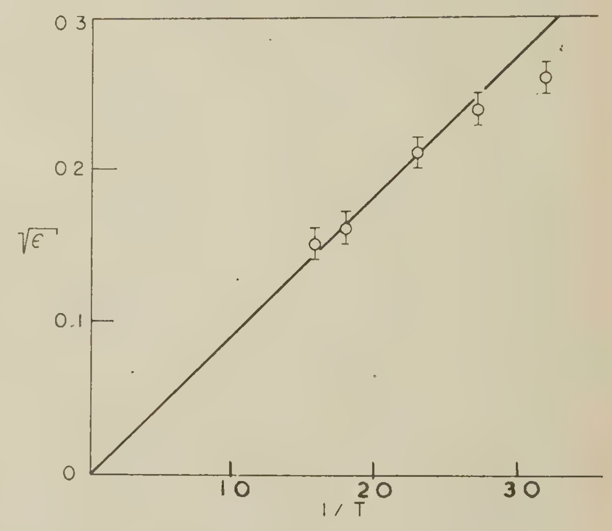


Fig. 1. — Anisotropy of ^{60}Co γ-radiation from a single crystal of cobalt-metal.

It was with these two objects in view that the specific heats of Gd and Tb ([1]) have been measured in collaboration with Dr. R. S. Safrata (on a visit from the Institute of Nuclear Physics, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague) [12].

The complete specimen consists of the rare earth metal (about 20 g) a heater, a carbon resistanc thermometer, and a paramagnetic crystal (Cerium-Magnesium-Nitrate) which permitted to cool the whole specimen down to about 0.2 °K by adiabatic demagnetization ([2]).

([1]) We are very grateful to Mr. A. R. Powell, F. R. S. of Johnson, Matthey and Co. for the loan of these samples.

([2]) A disturbing effect observed first in the Co experiments of Arp et al. [8] and later more markedly in the experiments on Gd and Tb might be mentioned. Hysteresis heating, which at ordinary temperatures is very difficult to measure calorimetrically can become troublesome when a ferromagnetic specimen is cooled below 1 °K by adiabatic demagnetization of a paramagnetic salt. Thus, in the experiment with Gd, demagnetization of the specimen from 25 kØ to 1 kØ resulted in a temperature of about 0.15 °K. Further reduction of the field produced warming, and by the time the field was reduced to zero the specimen reached 0.6 °K. In the case of Tb the heating was

In the case of Gd one would not expect any hyperfine coupling contribution at these temperatures, not even from conduction electrons, and our main purpose was to check by measurements below 4 °K the analysis of Hofmann, Paskin, Tauer and Weiss (13), based on the results of Griffel, Skochdopole and Spedding [14], obtained at higher temperatures. As may be seen from Figure 2 the specific heat of Gd shows an anomaly below 4 °K (the curve is based on the data of Hofmann et al. [13]). The origin of the anomaly is uncertain. Its entropy content $S/R = .036$ is about 2 % of the total spin entropy of ln 8, and it is possible that the anomaly is of magnetic origin. Alternatively, it could be due to an austenitic transformation which might also explain the abnormally high scatter of the points between 4 °K and 6 °K.

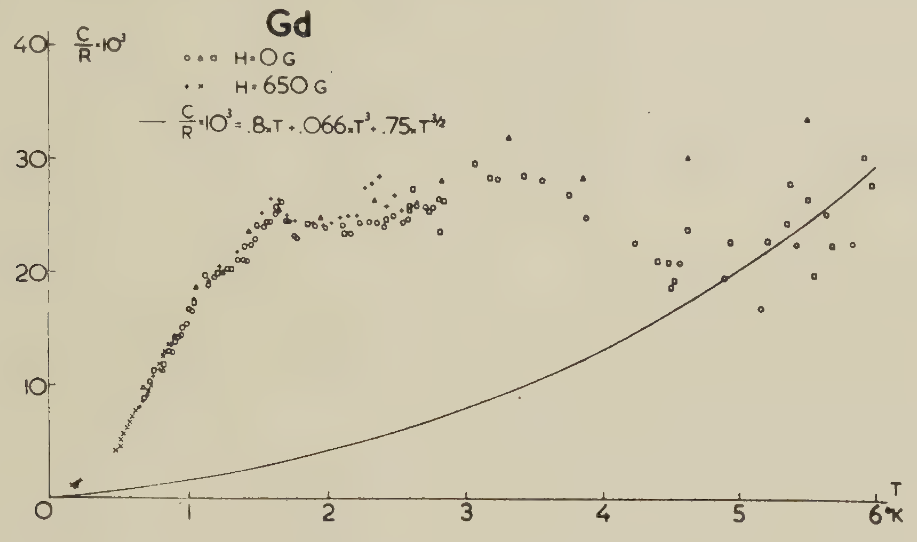


FIG. 2. — The specific heat of gadolinium.

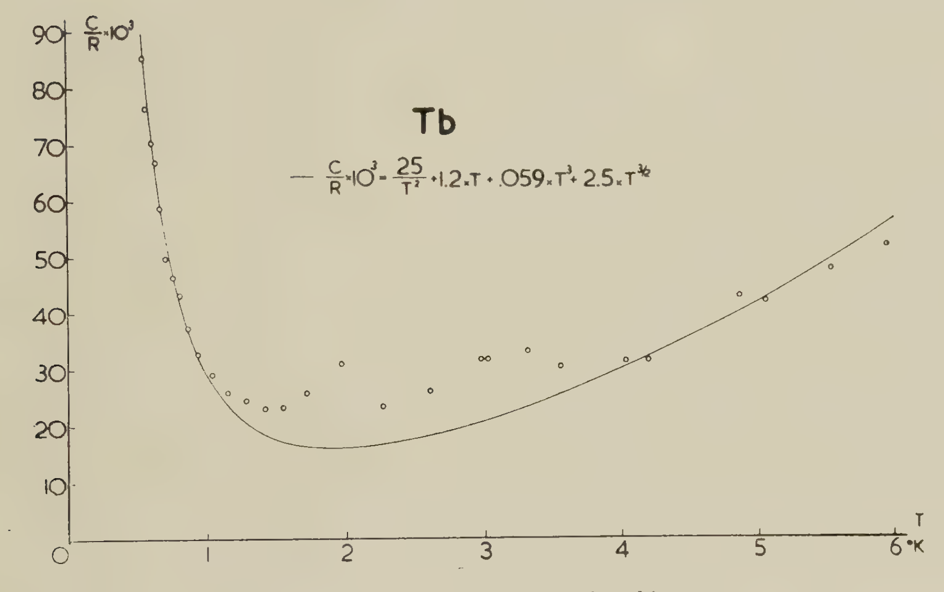


FIG. 3. — The specific heat of terbium.

even more pronounced ; in fact the experimental arrangement had finally to be altered, so as not to expose the Tb specimen to magnetic fields during the magnetic cooling process. It is obvious from these results that low temperature calorimetry could be a very useful tool for determining the small reversible and irreversible energy changes occurring in the " technical " magnetization curve.

Figure 3 shows the specific heat of Tb. The curve represents the sum of lattice, conduction electron, spin wave and nuclear contributions. For the first two of these we used the values given by Jennings, Stanton and Spedding [15], while the spin wave term was obtained from our results

between 4 °K and 7 °K. The hyperfine coupling term which is predominant below 10 °K is given by $CT^2/R = (248 \pm 12) \times 10^{-4}$; this is only slightly smaller than $(282 \pm 6) \times 10^{-4}$, the value one calculates from the paramagnetic resonance measurements of Baker and Bleaney (14) on Terbium-Ethyl-Sulphate. The difference seems to be outside the experimental error and thus indicates a slight change in the electronic configuration, possibly a small reduction of the mean value $< r^{-3} >$ of the $4f$ orbits in going from the salt to the metal.

REFERENCES

[1] Marshall (W.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1280.
[2a] Grace (M. A.), Johnson (C. E.), Kurti (N.), Scurlock (R. G.) and Taylor (R. T.), Comm. Conf. Basses Temperatures, Paris, 1955, p. 263.
[2b] *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 136.
[3] See Khutsishvili (G. R.), *J. Exp. Theor. Phys.*, U. S. S. R., 1955, **29**, 894.
[4] Dobrow (W.), Jones (R. V.) and Jeffries (C. D.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1001.
[5] Heer (C. V.) and Erickson (R. A.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 217.
[6] Heer (C. V.) and Erickson (R. A.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 896.
[7] Arp (V.), Kurti (N.) and Peterson (R.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 388.
[8] Bleaney (B.) and Ingram (D. J. E.), *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **208**, 143.
[9] Arp (V.) and Peterson (R.), Private communication.
[10] Marshall (W.), Private communication.
[11] Lomer (W. M.) and Marshall (W.), *Phil. Mag.*, 1958, **3**, 185.
[12] Kurti (N.) and Safrata (R. S.), *Phil. Mag.*, 1958, **3**, 780.
[13] Hofmann (J. A.), Paskin (A.), Tauer (K. J.) and Weiss (R. J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1956, **1**, 45.
[14] Griffel (M.), Skochdopole (R. E.) and Spedding (F. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 657.
[15] Jennings (L. D.), Stanton (R. M.) and Spedding (F. H.), *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 909.
[16] Baker (J. M.) and Bleaney (B.), *Proc. Phys. Soc.*, 1955, A **68**, 267.

DISCUSSION

Mr. Wohlfarth. — Does this work then indicate a change of the electronic structure in Fe-Co alloys ?

Mr. Kurti. — The increased H_{eff} in the Co-Fe alloy as compared with Co is in qualitative agreement with what one predicts assuming a change of the electronic structure. If there was no change one would have expected a *decrease* in H_{eff}, just as for the Co-Ni alloy.

Mr. Kittel. — Marshall's explanation of the large effective field at the nucleus in 82 Fe 18 Co implies a large g value for this alloy. The g value is being investigated experimentally by Portis at Berkeley.

MAGNONS AND THEIR INTERACTIONS WITH PHONONS AND PHOTONS

By C. KITTEL,

Department of Physics, University of California, Berkeley 4, California (U. S. A.).

Résumé. — Cette étude est une mise au point de la théorie des ondes de spin et des effets physiques liés à ces ondes. On y montre que la condition aux limites à la surface $m_x = m_y = 0$ permet l'excitation des ondes de spin par un champ uniforme de fréquence radio. Waring et Jarrett, ainsi que Seavey et Tannenwald, ont observé ces excitations.

Abstract. — A review is given of the theory of spin waves and of the principal physical effects associated with spin waves. It is shown that the boundary condition $m_x = m_y = 0$ at the surface permits the excitation of spin waves by a uniform rf field. These excitations have been observed by Waring and Jarrett and by Seavey and Tannenwald.

A magnon is a quantized spin wave, just as a photon is a quantized electromagnetic wave and a phonon is a quantized elastic wave. Magnons exist only in an idealization, just as photons and phonons exist only in the idealization that terms in the complete hamiltonian representing interactions or collisions among the particles are neglected. Two phonons do not exist independently in the actual anharmonic potentials in real crystals, nor do two magnons exist entirely independently, but for both particles it can be shown that in the limit of small excitation amplitudes the interaction corrections are small. For magnons this has been shown [1] by Bethe, Hulthén, and Dyson; Bethe calculated explicitly the exact energy eigenvalues for two magnons on a line of atoms, and the interaction terms are found to be very small. The bearing of the electron gas in metals on the existence of phonons and magnons [2] probably does not upset the wave aspect of the phonon and magnon fields. This is explained by the fact that the plasma frequency is very much greater than the Debye frequency and the exchange frequency ; experimentally, it is known [3] from neutron and x-ray work that elastic waves have a reality in metals up to the top of the frequency spectrum, approximately 10^{13} cps. Neutron diffraction measurements [4] at Harwell give evidence of the existence of spin waves in iron.

It is perhaps more convincing to begin the treatment of magnons from a macroscopic viewpoint, just as the idea of a phonon originated with Debye in the quantization of a macroscopic elastic wave in an essentially homogeneous medium. We assert first that work must be done to distort or twist the local direction of magnetization from one point to another in a ferromagnetic specimen, just as work must be done to set up a mechanical deformation or strain in an elastic medium. The most convincing macroscopic evidence for our assertion comes from the observation of Bloch walls of finite thickness in domain patterns and, further from the observations of Rado [5] and others on exchange effects in ferromagnetic resonance in metals. Granted that the energy of a non-uniform distribution of magnetization directions is higher than for a uniform distribution, we are led directly by a well-known argument to the Landau and Lifshitz [6] expression

$$f_{ex} = A\left\{ (\nabla\alpha_x)^2 + (\nabla\alpha_y)^2 + (\nabla\alpha_z)^2 \right\} \tag{1}$$

for the exchange energy density in a cubic crystal ; here α is the unit vector in the direction of the local magnetization. Granted Eq. (1), we are then led by purely macroscopic reasoning to a theory of magnon fields.

The classical exchange hamiltonian density equivalent to Eq. (1) in the limit of small amplitudes (α_x, $\alpha_y \to 0$) is

$$\mathcal{H} = (A/M_s^2)\,[\omega_{s1}^2(\nabla\pi)^2 + (\nabla\psi)^2], \tag{2}$$

where $\psi \equiv M_x$, and $\pi = M_y/\gamma M_s$ is the conjugate momentum density [7] ; here $\gamma = ge/2mc$. The Zeeman lagrangian leading to this result for π gives the correct spin resonance frequency for a uniformly magnetized ferromagnet in a magnetic field. The equations of motion in hamiltonian form are

$$\frac{d\pi}{dt} = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\psi} + \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial(\partial\psi/\partial x_\alpha)}; \tag{3}$$

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\pi} - \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial(\partial\pi/\partial x_\alpha)}. \tag{4}$$

Thus, using Eq. (2),

$$d\psi/dt = -2\gamma^2 A\nabla^2\pi\,; \tag{5}$$

$$d\pi/dt = 2(A/M_s^2)\,\nabla^2\psi. \tag{6}$$

If we look for solutions of the form $e^{i(\omega t - k.r)}$, we find from Eqs. (5) and (6) that

$$\omega = (2\gamma A/M_s)\,k^2, \tag{7}$$

which is the dispersion relation for spin waves. Our discussion has been entirely parallel to the theory of phonon fields in a homogeneous medium. We have not assumed any particular atomic model.

The dispersion relation $\omega = (2\gamma A/M_s) k^2$ is identical with that of de Broglie waves for a non-relativistic particle of mass

$$m = \hbar M_s/4\gamma A, \tag{8}$$

and we may take over to magnons many of the results we know concerning the motion of electron wave packets. The group velocity of a spin packet is

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{4\gamma A}{M_s} k. \tag{9}$$

If $A \sim 2.10^{-6}$ erg/cm, $M_s \sim 10^3$, $\gamma \sim 2 \times 10^7$ $\sec^{-1}$ œrsted^{-1}, we have

$$\omega \sim 10^{-1} k^2 \sec^{-1}, \tag{7}$$

$$m \sim 10^{-25} \text{ gm}, \tag{8a}$$

$$v_g \sim 10^{-1} k \text{ cm/sec}. \tag{9a}$$

For $\omega \sim 10^{11}$ $\sec^{-1}$, we have $k \sim 10^6$ cm^{-1} and $v/g \sim 10^5$ cm/sec. Their dispersive properties make it difficult to observe directly the motion of a packet of pure spin waves. The Sixtus-Tonks and related experiments deal with the propagation of Bloch walls.

Interaction of magnons and long wavelength phonons. — It is interesting to consider the interaction of spin waves and ultrasonic waves in ferromagnetic crystals [7]. This problem is treated most simply by setting up in hamiltonian form the equations of motion of the two types of fields, including the first-order magnetoelastic interaction as deduced from magnetostrictive measurements. The hamiltonian density $\mathcal{H}$ may be written as the sum of Zeeman, exchange, magnetoelastic interaction and phonon terms :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_i + \mathcal{H}_p. \tag{10}$$

Assuming (a) small deflection amplitudes of the magnetization from the z-axis and (b) elastic isotropy, we have

$$\mathcal{H}_z = (\omega_0/2\omega_2)(\omega_s^2 \pi^2 + \psi^2), \tag{11a}$$

$$\mathcal{H}_e = (A/M_s^2)[\omega_s^2(\nabla\pi)^2 + (\nabla\psi)^2], \tag{11b}$$

$$\mathcal{H}_i = (2b_2/M_s)(\omega_s \pi S_{yz} + \psi S_{zx}) ; \tag{11c}$$

$$\mathcal{H}_p = (1/2\rho)(\pi_x^2 + \pi_y^2 + \pi_z^2) + \alpha \sum_{i,j} S_{ij}^2 + \beta(\Sigma S_{ii})^2 \tag{11d}$$

Here $\omega_0 = \gamma H_0$; $\omega_s = \gamma M_s$; b_2 is a magnetoelastic constant ; ρ is the density ; α and β are elastic constants ; π_i is a conjugate phonon momentum density ; and

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial R_i}{\partial x_j} + \frac{\partial R_j}{\partial x_i}\right). \tag{12}$$

is a strain component.

The strongest effects of the magnon-phonon coupling occur when both the wavelengths and frequencies of the magnons and phonons are equal. We have found a number of interesting properties of the motion :

(a) It appears that thin ferrite crystal sections might make effective magnetostrictive oscillators at microwave frequencies if the spin system is driven at the spin resonance frequency.

(b) The absorption of ultrasonic waves is very large when the resonance conditions are satisfied. This is probably the explanation of the effect discovered by Friedberg that the thermal conductivity of ferrites at helium temperatures depends on the magnetic field.

(c) The rotatory dispersion of ultrasonic waves is large. Even quite far from the spin resonance frequency the rotation of the plane of polarization of degenerate transverse elastic waves is large. The rotation of the plane of polarization is the basis for application as a non-reciprocal mechanical circuit element. A whole class of new devices, such as acoustic gyrators, becomes possible in principle.

Excitation of magnons by a uniform rf field [9]. — The excitation of magnetostatic modes by a non-uniform rf field has been discussed by White and Solt, Walker and others. We are not concerned here with the White-Solt effect, but with the excitation of exchange modes by a uniform rf field. The latter effect has probably been observed by Jarrett and Waring [10] in a crystal of $NiMnO_3$. We have proposed an explanation along the following lines : It is possible to excite exchange and magnetostatic magnons in a ferromagnet by a uniform rf field provided that spins on the surface of the specimen experience anisotropy interactions different from those acting on spins in the interior. The concept of surface anisotropy was first introduced by Néel.

Although the proportion of surface atoms in an actual specimen may be less than $1 : 10^4$ of the total number of atoms, yet a modest surface anisotropy can have a far-reaching effect on the transition probabilities for the excitation of spin waves in the microwave region. The essential point is simple : the surface anisotropy acts to pin down the surface spins. For a line of length L with the origin on one end, the modes will tend to have the form $\sin p\pi z/L$, where p is an integer. The modes of odd p will have a non-vanishing interaction with a uniform rf field, because the instantaneous transverse magnetic moment does not sum to zero over the line.

A surface anisotropy of the order of 10^{-2} of the isotropic exchange energy suffices to pin down the surface spins, according to the detailed calculation. The separation of successive magnon excitations in a crystal of thickness 3×10^{-4} cm will

be of the order of 2p oersteds, where p is the mode index. Observation of the Jarrett-Waring effect should be a very good direct method for the determination of the exchange interaction constant A in Eq. (1).

It should further be possible to observe discrete resonance lines from the microwave excitation of magnons in metal films (of thickness 10^{-5} to 10^{-4} cm). Here the exciting field may be non-uniform because of eddy currents, but the damping of the spin waves temselves must be considered. We consider the result [7] $Q \approx c^2 k^2/\sigma\gamma M_s$ for the effect of eddy current damping on the spin waves. If $k \approx 10^5$ cm^{-1} ; $M_s \approx 10^3$, and $\sigma \approx 10^{17}$ esu, as for iron at room temperature, we have $Q \approx 10^4$, which suggests that a discrete excitation spectrum might be observable in ferromagnetic metallic films under the proper conditions. Tannenwald discusses this suggestion independently at this colloque.

REFERENCES

[1] Bethe (H. A.), *Z. Physik*, 1931, **71**, 205. Hulthén (L.), *Arkiv. Mat. Astron. Fysik*, 1938, A **26**, n° 11. Dyson (F. J.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1217, 1230.

[2] Herring (C.) and Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 809 ; see also Van Kranendonk (J.) and Van Vleck (J. H.), *Rev. Mod. Phys.*, 1958, **30**, 1. One of the questions raised by the latter authors is the effect of a disordered arrangement of spins on the existence of spin waves. It may not be entirely irrelevant toquote the analogous problem of phonons in a glass, where *long* wavelength phonons propagate relatively undisturbed by the fine-scale inhomogeneity of the underlying structure.

[3] See, for example, the collection of papers in the January, 1958 issue of the *Reviews of Modern Physics*, vol. 30.

[4] Lowde (R. D.), *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **235**, 305.

[5] Ament (W. S.) and Rado (R. T.), *Phys. Rev.*, 1955-**97**, 1558. MacDonald (J. R.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 280.

[6] Landau (L.) and Lifshitz (E.), *Phys. Z. Sowjetunion*, 1935, **8**, 153.

[7] Kittel (C.), *Phys. Rev.*, scheduled to appear in the issue of May 1, 1958.

[8] Friedberg (S. A.), private communication.

[9] Kittel (C.), *Phys. Rev.*, in the press.

[10] Waring (R. K.) and Jarrett (H. S.), private communication.

DISCUSSION

Mr. Vonsovskij. — In connection with your interesting report, I want draw attention to the work of my collaborators Turov and Irkhin (F. M. M., 1957), who showed in a pure phenomenological way the existence of two branches in the energy spectrum of the elastic-magnetic continuum Only in the limiting case do these branches transform to pure spin-wave and phonon branches. Besides, in the new work by Akhiezer and others (JETF, May 1958) there are many interesting results, which agree with yours.

Mr. Nagamiya. — How could you pin the spins on the surface ? Are you able to control the condition of the pinning ?

Mr. Kittel. — Surface spins are naturally in a different, and less symmetric, environment than spins in the interior. Thus, as pointed out by Néel, there is an intrinsic surface anisotropy. It should, however, be possible to change and to enhance the surface anisotropy by appropriate chemical or mechanical treatment. Thus with cobalt on oxide layer on the surface has been shown by Meiklejohn and Bean to change drastically the surface anisotropy.

Mr. Wolf. — Could the mechanism of " surface pinning ", which you mentioned, provide an explanation of the variation of line width, with polishing which has recently been observed in crystals of yttrium iron garnet by Rodrigue and Jones, and others ?

Mr. Kittel. — It appears to me not unlikely that surface pinning may be involved here.

Mr. Clogston. — Would you explain why the surface effects spread the resonance over a much wider range in this case, than in the case of small spherical crystals where only a small broadening is observed.

Mr. Kittel. — The surface effects are enhanced in thin specimens ; the separation of adjacent modes goes inversely as the square of the thickness.

Mr. Schlömann. — Is the separation of the satellite lines in the Jarrett-Waring experiment determined exclusively by exchange interaction, or is dipolar interaction also important ?

Mr. Kittel. — In the flat plate geometry the magnon energy is determined by the exchange interaction. In other geometries the dipolar interaction may be important.

Mr. de Gennes. — My remark is concerned with the experiments on thermal conductivity through a coupled system of phonons and spin waves. As the collisions between both types of excitations conserve both energy and wave vector (in the temperature range where U-processes are negligible) one could set up states of finite heat transfer which would not decay (apart from impurtity effects). This implies that the conductivity is then controled either by the phonon-defect or by the magnon-defect cross sections, and not by the phonon-magnon cross sections.

Mr. Kittel. — This is a very good point. It is not unlikely that the magnon-defect cross-section will depend on the magnetic field, because at a constant energy the magnon wavelength will depend on the field.

LES ONDES DE SPIN ET LEUR DISPERSION DANS LES ANTIFERROMAGNÉTIQUES ET LES FERRIMAGNÉTIQUES POUR DIVERS CAS DE SURSTRUCTURE

Par S. SZCZENIOWSKI et H. COFTA,
Institut de Physique Théorique de l'Université A. Mickiewicz
et
Laboratoire de Ferromagnétisme de l'Institut de Physique de l'Académie Polonaise des Sciences, Poznan, Pologne.

Résumé. — Dans la communication présente, on utilise les notions de surstructure naturelle (tous les voisins immédiats appartiennent à des sous-réseaux différents) et de surstructure régulière (chaque point du réseau est un centre de symétrie), conformément à la classification proposée par M. H. Cofta (*Bull. Acad. Polon. des Sciences*, 1958, série III, **6**, 519). La formule générale de dispersion pour ondes de spins dans les réseaux de translation ferrimagnétiques, formule déduite par une méthode semi-classique, donne une fonction anisotrope de dispersion dans le cas des surstructures régulières non-naturelles. Cette anisotropie surstructurelle apparaît clairement dans les formules des antiferromagnétiques, considérés comme cas particulier des ferrimagnétiques. Afin de décider si cette anisotropie peut être mise en évidence expérimentalement, il faudrait connaître de manière approximative, les valeurs des intégrales d'échange entre premiers et deuxièmes voisins
L'analyse semi-classique des surstructures non-régulières conduit à conclure que les différents sous-réseaux antiferromagnétiques de celles-ci ne peuvent être couplés mutuellement. MnO_2, l'unique antiferromagnétique de surstructure non-régulière connu, se comporte conformément aux prévisions énoncées ci-dessus.

Abstract. — In the present report the idea of natural superstructure and regular superstructure, introduced by H. Cofta (*Bull. Acad. Polon. des Sciences*, 1958, Serie III, **6**, 519) are used. The general dispersion formula for spin waves in ferrimagnetic translation lattices, derived by means of semi-classical methods, leads to an anisotropic dispersion law in the case of such non-natural regular superstructures. This superstructural anisotropy appears clearly in the formulae for the case of antiferromagnetics. In order to decide the experimental observability of this anisotropy, one must know (at least approximately) the values of the exchange integrals between the nearest and the next-nearest neighbours.
The semi-classical analysis of non-regular superstructures leads to the conclusion, that the antiferromagnetic sublattices in such superstructures cannot be mutually coupled. The behaviour of the only known antiferromagnetic with non-regular superstructure, namely MnO_2, confirms the above result.

1. Introduction. — Les publications actuelles sur les ondes de spin dans les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques se limitent presque exclusivement au type le plus simple de surstructure magnétique. Il s'agit d'une surstructure dans laquelle tous les voisins les plus proches d'un spin quelconque appartiennent à un autre sous-réseau que celui-ci ; il y a alors coordination entre les voisins. Nous appellerons cette surstructure la surstructure naturelle. Elle obéit à une loi de dispersion de la forme : $E \sim k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$.

Nous nous sommes intéressés à la propagation des ondes de spin et à leur dispersion dans les surstructures plus compliquées. Dans de telles surstructures apparaissent en général des directions privilégiées des plans de spins égaux. On peut s'attendre alors à une dispersion anisotrope des ondes de spin. Pour décider si cet effet est observable ou non, on doit tenir compte des interactions entre les atomes du second voisinage, ainsi que de l'anisotropie magnétique.

Dans ce but, il faut distinguer une classe plus large de surstructures, que nous entendons appeler ici « régulières ». Ce sont les surstructures dans lesquelles les spins situés dans les positions $\mathbf{r}$ et $-\mathbf{r}$ par rapport à un spin arbitraire appartiennent tous les deux au même sous-réseau. Nous supposons en outre que les intégrales d'échange entre le spin donné et les spins en positions $\mathbf{r}$ et $-\mathbf{r}$ ont la même valeur.

Nous nous proposons d'étudier les ondes de spin pour les divers cas de surstructure magnétique. Pour cette étude la théorie semi-classique convient très bien. L'équation du mouvement des spins basée sur cette théorie conduit à un modèle très simple d'onde de spin, auquel correspond la précession des spin. En outre, la théorie semi-classique permet d'obtenir par des calculs tout à fait élémentaires les formules exactes de dispersion de l'énergie des ondes de spin.

2. La formule générale de dispersion. — A la base de la théorie semi-classique, nous avons dérivé la formule générale de dispersion pour les ferri-

magnétiques, valable pour un réseau de translation arbitraire et pour une surstructure régulière quelconque *). Introduisons les symboles

$$P_i^z = \gamma\mu_0(H_0^z + H_i^z)\ ; \qquad b - -\frac{2}{\hbar^2}\overset{-}{\sum_{o}} J_{\mathbf{r}}$$

$$f_1(\mathbf{k}) = \frac{2}{\hbar^2}\overset{+}{\sum_{\mathbf{r}}} J_{\mathbf{r}}\,(\cos \mathbf{kr} - 1)\ ; \qquad f_2(\mathbf{k}) = \frac{2}{\hbar^2}\overset{-}{\sum_{\mathbf{r}}} J_{\mathbf{r}} \cos \mathbf{kr}$$

où $\mathbf{H}_0$ est le champ magnétique extérieur,
$\mathbf{H}_i$ est le champ effectif d'anisotropie magnétique pour le sous-réseau i,
γ est le facteur magnétomécanique pour les spins,
$\mathbf{S}_i$ est le vecteur de spin du sous-réseau i,
$\overset{+}{\Sigma}$ est la somme, étendue à tous les points $\mathbf{r}$ du réseau, appartenant au même sous-réseau,
et $\overset{-}{\Sigma}$ est la somme, étendue à tous les points $\mathbf{r}$ du réseau, appartenant à l'autre sous-réseau.

Ainsi, la formule dérivée s'écrit :

$$E = \pm\frac{\hbar}{2}\left\{P_1^z + P_2^z + (S_1^z + S_2^z)\,(b + f_1)\right\} +$$
$$+ \frac{\hbar}{2}\sqrt{[P_1^z - P_2^z + (S_2^z - S_1^z)\,(b - f_1)]^2 + 4S_1^z\,S_2^z\,f_2^2}. \quad (1)$$

Elle comprend aussi bien le cas des spins opposés que celui des spins du même sens. Dans le cas spécial de la surstructure naturelle nous obtenons la formule de Kubo, publiée dans l'excellent revue de Nagamiya, Yoshida et Kubo (1955) [5]. En particulier, pour le réseau cubique simple, nous obtenons la formule de Kouvel et Brooks (1954) [4]. Évidemment, dans le cas particulier des spins égaux, nous obtenons les formules pour les corps antiferromagnétiques ou ferromagnétiques.

3. **La dispersion anisotrope.** — L'anisotropie « surstructurelle » de la dispersion est la plus apparente dans les formules quand on considère le cas de l'antiferromagnétisme. C'est seulement pour la surstructure naturelle que dans le cas d'un réseau antiferromagnétique cubique (en approximation pour des petites valeurs de k) la formule (1) prend la forme

$$E \approx \sqrt{A^2 + B^2\,k^2} \quad (2)$$

où les constantes A et B dépendent de la géométrie du réseau magnétique. En négligeant le champ d'anisotropie magnétique H_A nous obtenons la dépendence bien connue $E = B'k$ de Hulthén (1936) [2].

Pour les autres types de la surstructure régulière nous avons par contre toujours une dispersion anisotrope, même dans les réseaux cubiques. Considérons par exemple la surstructure du réseau cubique à faces centrées telle qu'elle existe dans MnO. De la formule (1) nous trouvons :

$$E = \hbar\sqrt{\left[\gamma\mu_0\,H_A - \frac{4S}{\hbar^2}\,f(\mathbf{k})\right]^2 - \frac{16S^2}{\hbar^4}\,[g(\mathbf{k})]^2} \quad (3)$$

où $f(\mathbf{k}) = J_1\left[\cos\frac{a}{2}(k_x - k_y) + \cos\frac{a}{2}(k_y - k_z) + \cos\frac{a}{2}(k_z - k_x)\right] - 3J_2$

$$g(\mathbf{k}) = J_1\left[\cos\frac{a}{2}(k_x + k_y) + \cos\frac{a}{2}(k_y + k_z) + \cos\frac{a}{2}(k_z + k_x)\right] + J_2[\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z]$$

a est la constante du réseau,
J_1 est l'intégrale d'échange entre les voisins les plus proches, et
J_2 est l'intégrale d'échange entre les seconds voisins.

Le terme qui tient compte de l'interaction entre les seconds voisins est isotrope. Ceci est évident, vu que chacun des quatre sous-réseaux formés par les seconds voisins a une surstructure naturelle. Par contre, le terme responsable de l'interaction entre les premiers voisins montre une anisotropie. Pour faire ressortir celle-ci clairement, posons $H_A = 0$ et $J_2 = 0$; alors, la formule approchée pour les petites valeurs de k s'écrit :

$$E \doteq 4\frac{\sqrt{3}}{\hbar}\,|S^z\,J|\,a\sqrt{k_x\,k_y + k_y\,k_r + k_z\,k_x}. \quad (4)$$

Ici, la direction [111] est privilégiée, car une rotation du système des coordonnées de manière que l'axe z devienne perpendiculaire au plan (111) transforme la formule (4) en

$$E = 4\frac{\sqrt{3}}{\hbar}\,|S^z\,J|\,a\sqrt{k_z'^2 - \frac{1}{2}(k_x'^2 + k_y'^2)}. \quad (5)$$

La question des interactions les plus proches dans MnO est encore ouverte. Ni les observations de Shull et al. (1951) [6], ni celles de Corliss et al. (1956) [1] ne donnent de réponse univoque. Mais, sans doute, les interactions les plus proches dans MnO sont faibles par rapport aux interactions de superéchange entre seconds voisins. Il est donc vraisemblable que l'effet considéré est pratiquement inobservable dans MnO et les antiferromagnétiques semblables. Mais théoriquement on peut espérer obtenir une confirmation expérimentale de l'anisotropie « surstructurelle » de la dispersion au moyen de la diffraction non-élastique des neutrons sur les ondes de spin. Dès que nous connaîtrons un antiferromagnétique ayant une surstructure non-naturelle, mais pour lequel $J_2 < J_1$ et, en même temps $\gamma\mu_0\,H_A < 4S/\hbar^2$ cet effet pourra être observé.

Le problème de l'anisotropie « surstructurelle » de la dispersion des ondes de spins se pose aussi pour les ferrimagnétiques. Pour le cas spécial de la

(*) Vient de paraître dans *Acta Physica Polonica*, 1959, **18**, n° 2.

magnétite la formule anisotrope fut dérivée par Kouvel (1955) [3]. Les observations de diffraction de neutrons faites par Riste et Janik (non publiées encore) n'ont pas révélé cette anisotropie, probablement parce que les ions Fe^{++} et Fe^{+++} sont distribués statistiquement sur toutes les positions B du réseau du spinel.

4. **Les surstructures non-régulières.** — La théorie semiclassique des ondes de spin conduit à la conclusion que, dans les réseaux ferrimagnétiques qui n'ont pas de surstructure régulière, les ondes de spin ne peuvent se propager de manière arbitraire. Par exemple dans le réseau quadratique centré, composé de deux réseaux simples antiferromagnétiques, chacun à une surstructure naturelle, les ondes de précession ne peuvent se propager que si $J_1 = 0$. Ceci signifie que les différents réseaux simples ne sont pas couplés mutuellement. Ce cas est réalisé dans l'antiferromagnétique MnO_2, dans lequel la direction des spins d'un sous-réseau simple est perpendiculaire à celle de l'autre sous-réseau.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Corliss, Elliot, Hastings, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 924.
[2] Hulthén, *Proc. K. Ned. Akad. Wetensch.*, 1936, **39**, 190.
[3] Kouvel, *Technical Report of Harvard University*, 1955, n° 210.
[4] Kouvel, Brooks, *Technical Report of Harvard University*, 1954, n° 198.
[5] Nagamiya, Yosida, Kubo, *Advances in Physics* (Suppl. de *Phil. Mag.*), 1955, **4**.
[6] Shull, Strauser, Wollan, *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 333.

OPTICAL FARADAY ROTATION IN FERRIMAGNETIC GARNETS

By A. M. CLOGSTON,
Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill, New Jersey.

Résumé. — Les grenats ferrimagnétiques présentent une grande rotation de Faraday optique. Les transitions dont il s'agit sont interdites, tant par les règles de sélection dues au spin que par celles dues à la parité. Une probabilité non-nulle de transition résulte de l'action combinée des couplages spin-orbite, et des vibrations du réseau. Ceux-ci introduisent dans les états fondamentaux et excités des contributions de parités contraires. Le couplage spin-orbite décompose ces états en présence d'un champ d'échange ce qui produit une rotation de Faraday non nulle. On calcule le rapport rotation-absorption et on trouve un accord satisfaisant avec l'expérience.

Abstract. — The ferrimagnetic garnets exhibit a large optical Faraday rotation. The transitions involved are both spin and parity forbidden. A non-zero transition probability arises from the combined action of spin-orbit coupling, and lattice vibrations which augment the ground and excited states with odd-parity angular momentum states. These states are split in the presence of the exchange field by spin-orbit coupling and lead to Faraday rotation. The ratio of rotation to absorption is calculated and found to give satisfactory agreement with experiment.

I. **Introduction.** — Dillon (1957) has recently reported that the ferrimagnetic garnets are sufficiently transparent in the visible region of the spectrum so that a considerable amount of light may be transmitted through thin sections of single crystals. Initial observations of this effect using polarized light vividly revealed the domain structure of the crystals. The contrast between domains with differently oriented magnetizations arises from a Faraday rotation of the plane of polarization of a light wave traversing the domain. Dillon has measured the absorption coefficient and Faraday rotation as a function of energy in the visible spectrum for a series of ferrimagnetic garnets. He has observed very large rotations, the origin of which is a matter of fundamental interest. We shall show in this paper that the Faraday rotation arises from an electric dipole transition in contrast to the usual magnetic dipole effect observed with paramagnetic salts of such ions as Ni^{++}.

II. **Energy levels in the crystal field.** — The ferrimagnetic garnets have the type form $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$, where the yttrium may be replaced by various rare earth ions. The iron ions are trivalent and occur on sites of predominantly octahedral or tetrahedral symmetry. Trivalent iron has the ground state electronic conration $(3d^5)$. The states of this ion in a crystal field of octahedral symmetry have been discussed at length by Orgel (1955). In Fig. 1, we show an energy level diagram similar to that presented by Orgel for Mn^{++} but calculated instead for Fe^{+++}. On the axis of ordinates are shown the states of the free ion, beginning with the ground state $(3d^5)^6S$. Next higher in energy are a series of quartet states such as $(3d^5)^4G$ arising from inverting one spin in the d-shell. Above the quartet states are series of doublet states also arising

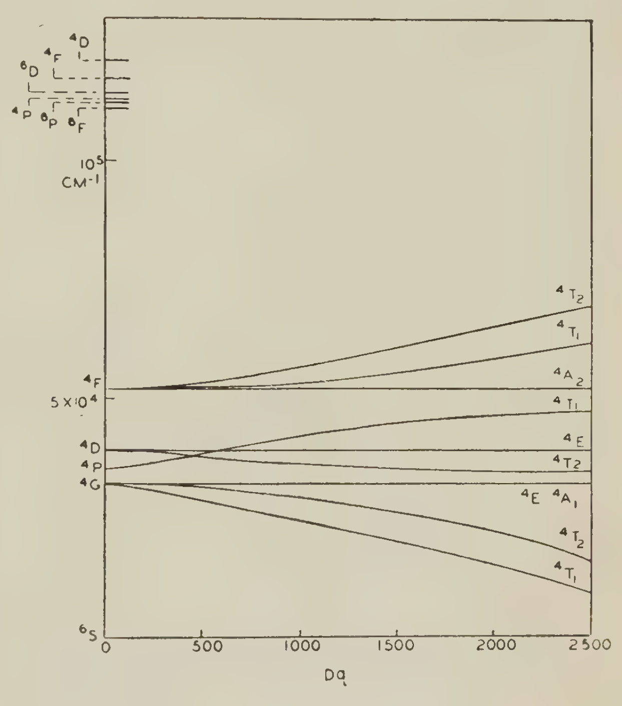


FIG. 1. — Crystal field splitting of the energy levels of Fe^{+++}.

from $(3d^5)$ which will not concern us and are not shown. Much higher in energy is a set of states arising from $(3d\,4s)$ and finally a set coming from $(3d^4\,4p)$. In the free ion electric dipole transitions between the ground state ^6S and the

quartet states are highly forbidden by parity and spin considerations. The first electric dipole allowed transition is to $(3d^4\,4p)^6P$.

In a crystalline electric field of octahedral symmetry whose strength is proportional to the parameter Dq, the quartet energy levels split and move as shown. A value of Dq between 1 000 and 2 000 seems appropriate to explain the absorption spectra observed in many salts of Mn^{++} and Fe^{+++}. With such values of Dq, the corresponding levels for the tetrahedrally coordinated ions are expected to lie outside the range of interest. Of the states other than quartets, we shall be particularly concerned with the location of $(3d^4\,4p)^6P$. The high energy and extended orbits of this state make the crystal field approximation inadequate. The model that we adopt requires that this state be actually depressed to the neighborhood of 20,000 cm^{-1}.

III. Effect of exchange coupling and spin-orbit interaction. — We now recognize that the ferrimagnetic garnets will have strong exchange forces acting upon the individual ions. We shall concern ourselves principally with the lowest energy state $^4T_1(^4G)$, derived from ^4G. This state is an orbital triplet and therefore has a total degeneracy of 12. In the strong exchange field, this degeneracy is partly removed as shown in Fig. 2. In

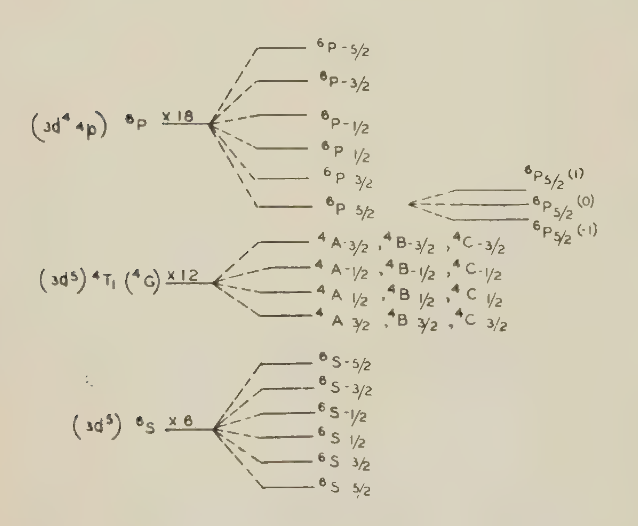


FIG. 2. — Effect of exchange field on energy levels.

the notation adopted here, ^4A, ^4B and ^4C are the orbital components of $^4T_1$ and a subscript will denote the spin state. The ground state is also split in the exchange field as shown in Fig. 2. We limit our considerations to very low temperatures and suppose only the lowest spin state is occupied. Let us now consider the effect of spin-orbit coupling on this array of states. We find that the states mix in the following groups :

$$({}^6S_{5/2}\,{}^4A_{3/2}),\quad ({}^6S_{3/2}\,{}^4B_{3/2}\,{}^4A_{1/2}),\quad ({}^6S_{1/2}\,{}^4C_{3/2}\,{}^4B_{1/2}\,{}^4A_{-1/2}),$$
$$({}^6S_{-1/2}\,{}^4A_{-3/2}\,{}^4B_{-1/2}\,{}^4C_{1/2}),$$
$$({}^6S_{-3/2}\,{}^4B_{-3/2}\,{}^4C_{-1/2}),\quad ({}^6S_{-5/2}\,{}^4C_{-3/2}).$$

We shall be particularly concerned with the states derived from $^6S_{5/2}$ and $^4A_{3/2}$ which become respectively,

$$\psi_0 = {}^6S_{5/2} + \frac{b}{W}\,{}^4A_{3/2} \qquad (1)$$

$$\psi_1 = {}^4A_{3/2} - \frac{b}{W}\,{}^6S_{5/2} \qquad (2)$$

where W is the separation between $^6S_{5/2}$ and $^4A_{3/2}$, and $b = \sqrt{5}\,N\,\lambda\alpha_p$. Here, λ is the spin-orbit coupling parameter,

$$N = (1 + \alpha_F^2 + \alpha_P^2)^{-1/2},$$

$$\alpha_p = 4\sqrt{5}\,Dq/E(^4P) - E(^4T_1),$$

and

$$\alpha_F = 2\sqrt{5}\,Dq/E(^4F) - E(^4T_1).$$

We can calculate $b \simeq 150$ cm^{-1}. The quantities $N\alpha_p$ and $N\alpha_F$ are respectively the fractional amount of ^4P and ^4F mixed with ^4G to form $^4T_1(^4G)$. The coupling between ^6S and $^4T_1(^4G)$ arises only because $^4T_1(^4G)$ has an admixture of ^4P. This admixture takes place only for the states of symmetry T_1.

IV. Magnetic dipole transitions. — We now consider the strength of magnetic dipole transitions between the ground state (1) and the excited manifold $^4T_1(^4G)$. These transitions involve the matrix elements of $(L + 2S)$, which will exist between the ground state and the state formed from $({}^6S_{3/2}\,{}^4B_{3/2}\,{}^4A_{1/2})$, and have the order of magnitude $4\beta\, b/W$ where β is the Bohr magneton. The f value for this transition will then be

$$\frac{8\pi^2\ m\nu}{he^2}\,(\beta\, b/W)^2$$

which we calculate to be about 10^{-9}. The observed oscillator strengths, on the other hand are about 10^{-4}. We thus eliminate magnetic dipole transitions as the source of the observed absorptions and rotations.

V. Electric dipole transitions. — Electric dipole transitions between the ground state (1) and excited state (2) are forbidden by parity since all the states involved are constructed from $3d$ orbitals. To obtain an allowed transition, we adopt a model in which these states are augmented by a portion of a state arising from the configuration $(3d^4\,4p)$. It is possible that this model is over simplified and that a better theory must consider charge transfer states

involving electrons associated with the oxygen ligands. The desired admixture can be brought about if the Fe^{+++} does not lie at a center of symmetry or if the symmetry is destroyed by lattice vibrations. In the ferrimagnetic garnets, the Fe^{+++} is symmetrically surrounded by $O^{=}$ ions. We need consider then only the effect of lattice vibrations. Vibrations of particular symmetries can introduce an additional potential energy for the electrons of the central ion of the form (ax + by + cz) which is effective in bringing about the required mixing. There are two processes which will take place : (1) the mixing of $(3d^5)^6S_{5/2}$ with $(3d^4\,4p)^6P_{5/2}$; and (2) the mixing of $(3d^5)^4A_{3/2}$ with $(3d^4\,4p)^4D_{3/2}$ and $(3d^4\,4p)^4F_{3/2}$. Both of these processes will contribute to the strength of the absorption line ; but we shall simplify the discussion here by considering only the first case. It may be noted, however, that process (1) contributes line strength only to transitions involving $^4T_1$. Transitions involving $^4T_2$ must arise from process (2).

The state ^6P is 18 fold degenerate and will split in the exchange field as shown in Fig. 2, where again we will consider only the lowest state $^6P_{5/2}$. The remaining degeneracy of this state is split by spin-orbit coupling into three states characterized by orbital angular momentum 1, 0 and — 1 which we shall designate as $^6P_{5/2}(1)$, $^6P_{5/2}(0)$, $^6P_{5/2}(-1)$ and assign energies $\Delta + u$, Δ, and $\Delta - u$ respectively. We now calculate the following matrix components,

$$\langle {}^6S_{5/2}\,|ax + by + cz|\,{}^6P_{5/2}(1)\rangle = -\,l(a + ib) = -\,\alpha \quad (3)$$

$$\langle {}^6S_{5/2}\,|ax + by + cz|\,{}^6P_{5/2}(0)\rangle = \sqrt{2}\,lc = \beta \quad (4)$$

$$\langle {}^6S_{5/2}\,|ax + by + cz|\,{}^6P_{5/2}(-1)\rangle = l(a - ib) = \alpha^* \quad (5)$$

where l is the radial integral $\frac{1}{\sqrt{3}}\langle 3d|r|4p\rangle$. The ground state and excited state wave functions become

$$\psi_0 = {}^6S_{5/2} + \frac{b}{W}\,{}^4A_{3/2} + \frac{\alpha^*}{\Delta + u}\,{}^6P_{5/2}(1) - \frac{\beta}{\Delta}\,{}^6P_{5/2}(0) - \frac{\alpha}{\Delta - u}\,{}^6P_{5/2}(-1) \quad (6)$$

$$\psi_1 = {}^4A_{3/2} - \frac{b}{W}\,{}^6S_{5/2} - \frac{b}{W}\left\{\frac{\alpha^*}{\Delta + u - W}\,{}^6P_{5/2}(1) - \frac{\beta}{\Delta - W}\,{}^6P_{5/2}(0) - \frac{\alpha}{\Delta - u - W}\,{}^6P_{5/2}(-1)\right\}. \quad (7)$$

Using these wave functions, we may calculate the following matrix components of the dipole moment $\vec{P}$.

$$\langle 1\,|P_x + iP_y|\,0\rangle = -\,2M\frac{b}{W}\frac{\alpha}{\Delta}\left(1 + \frac{\Delta}{\Delta - W}\right)\left(1 - \frac{u}{\Delta}\frac{W}{\Delta - W}\right) \quad (8)$$

$$\langle 1\,|P_x - iP_y|\,0\rangle = -\,2M\frac{b}{W}\frac{\alpha^*}{\Delta}\left(1 + \frac{\Delta}{\Delta - W}\right)\left(1 + \frac{u}{\Delta}\frac{W}{\Delta - W}\right) \quad (9)$$

where $M = ({}^6P_{5/2}(1)|P_x|{}^6S_{5/2}) = el$, is the matrix component for electric dipole transition from $^6S_{5/2}$ to $^6P_{5/2}$.

Equations (8) and (9) allow us to make a rough estimate of the oscillator strength of the electric dipole transitions. If f_0 is the strength of the transition from ^6S to ^6P we find

$$f = 2\left(\frac{b}{W}\right)^2\left(\frac{\alpha\alpha^*}{\Delta}\right)^2\left(1 + \frac{\Delta}{\Delta - W}\right)^2 f_0. \quad (10)$$

We estimate $\alpha\alpha^*$ as follows : a motion that moves an Fe^{+++} ion a distance d toward one of its 6 surrounding $O^{=}$ ions creates a value of α given by

$$\alpha = Dq\,4\sqrt{3}\,\frac{a^3\langle 3d\,|r|\,4p\rangle}{\langle 3d\,|r^4|\,3d\rangle}\left(\frac{d}{a}\right) \quad (11)$$

where a is the $(Fe^{+++} - O^{=})$ distance. X-ray data (Geller, 1957) indicate that, at room temperature the root mean square value of (d/a) is about 1/10. This would indicate that $\alpha \simeq 5\,Dq$. Since not all the vibrations will be as effective as the one taken above, we estimate roughly $|\alpha| \simeq 1\,000\ \text{cm}^{-1}$. The most interesting absorption peak in Dillon's measurements occurs at $W = 16{,}000\ \text{cm}^{-1}$. We assume further that the very strong absorption edge beginning a 20,000 cm^{-1} is to be associated with direct transitions to the ^6P level. Accordingly we chose $\Delta = 20{,}000\ \text{cm}^{-1}$. We further estimate roughly that $f_0 = 1/3$. Using these values we obtain $f \simeq 10^{-5}$. This is within an order of magnitude of the measured values.

VI. **Faraday rotation.** — It is clear from equations (8) and (9) that the transition probabilities for right and left hand circularly polarized waves are different and that a rotation of the plane of polarization will therefore occur. If it is assumed that the excited level is broadened by vibrations and has a Gaussian line shape, it may be shown that the rotation will exhibit a dispersion shaped curve with a maximum value in radians/cm given by

$$r = \frac{\pi^2}{3hc}\sqrt{\varepsilon_0}\left(1 + \frac{2}{\varepsilon_0}\right)N\,\frac{.77W}{\delta W}\left[|\langle 1\,|P_x + iP_y|\,0\rangle|^2 - |\langle 1|\,P_x - iP_y|\,0\rangle|^2\right] \quad (12)$$

where δW is the root mean square width of the line, N is the number of ions per cubic centimeter and ε_0 is the dielectric constant of the crystal. The absorption coefficient at the center of the line is similarly found to be,

$$\sigma = \frac{8\pi^3}{hc}N\,\frac{.40W}{\delta W}\,|\langle 1\,|P_x|\,0\rangle|^2. \quad (13)$$

The ratio r/σ, becomes simply

$$r/\sigma = (.20)\sqrt{\varepsilon_0}\left(1 + \frac{2}{\varepsilon_0}\right)\frac{u}{\Delta}\frac{W}{\Delta - W}. \quad (14)$$

If we assume, as before, that $W = 16{,}000\ \text{cm}^{-1}$ and $\Delta = 20{,}000\ \text{cm}^{-1}$, and in addition assume $\sqrt{\varepsilon_0} = 2.5$ and $u = 100\ \text{cm}^{-1}$, we find that $r/\sigma = .013$. Using the experimental data give by Dillon, the ratio is found to be .008. This order of magnitude agreement is evidence for the correctness of the proposed mechanism.

VII. **Acknowledgements.** — The author would like to acknowledge many informative discussions of the questions treated here with C. J. Ballhausen, A. D. Liehr and J. F. Dillon.

REFERENCES

DILLON (J. F.), *Bull. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 238.
GELLER (S.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 30.
ORGEL (L. E.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1004.

DISCUSSION

Mr. Smit. — 1) What about the temperature dependence of the Faraday rotation ?

2) In $BaFe_{12}O_{19}$, in which also Faraday rotation of visible light has been observed by C. Kooy of the Philips Laboratories (5 000°/cm) many of the ions are not a centre of symmetry for the crystalline field. Do you expect that in that case the Faraday rotation should be extra strong ?

3) If the ground state has a residual angular momentum, a much simpler theory gives Faraday rotation. Should this give a greatly different result ?

Mr. Clogston. — 1) The Faraday rotation is only slightly dependent on the temperature. The absorption lines narrow by about a factor of two between room temperature and liquid helium temperatures.

2) This depends of course on the degree of asymmetry. I would certainly expect increased coupling to the odd parity states if there does not exist a center of symmetry.

3) I would expect rather different results, but I have not considered any such case in detail.

Mr. Suhl. — The question whether the ground state has appreciable orbital angular momentum is connected with the question of the extent to which the presence of a magnetic axis prevents the usual quenching of angular momentum. Has Mr. Smit considered this problem ?

Mr. Smit. — No.

Mr. Prof. Kittel. — What can be said about the role of the Verwey charge transfer process is causing optical absorption in the visible region of the spectrum ? Have any experiments been carried out in which Fe^{++} is deliberately introduced into into a structure otherwise Fe^{+++}.

Mr. Clogston. — It has been our experience that the magnetic garnets which are very nearly stochiometric are much more transparent than crystals where the Verwey processes can occur. We have not tried to observe the effects of changing the valence state of the iron ions.

ON THE INFLUENCE OF $3d^4$ IONS ON THE MAGNETIC AND CRYSTALLOGRAPHIC PROPERTIES OF MAGNETIC OXIDES [1]

By JOHN B. GOODENOUGH [2].

Résumé. — Un interstice octaédrique dans un réseau des anions devient tétragonal s'il est occupé par un cation ayant la configuration électronique externe $3d^4$. Après une courte référence à l'origine physique de cet effet, on l'illustre par les propriétés cristallographiques de plusieurs oxydes contenant les ions Mn^{3+}. Une structure pour la phase orthorhombique de $LiMnO_2$ est suggérée en accord avec les diagrammes de rayon-x donnés dans la littérature. On démontre également que les cations $3d^4$ peuvent former simultanément des couples ferromagnétiques et antiferromagnétiques avec des cations similaires si l'interstice local est tétragonal. Cet effet est illustré à la fois dans le réseau cubique simple des cations $3d^4$ et dans deux réseaux spinelles contenant dans les interstices octaédriques des cations Mn^{3+}. Trois couplages magnétiques différents entre deux ions Mn^{3+} sont également mis en évidence. Cette propriété spéciale des ions $3d^4$ peut donner lieu au ferromagnétisme ou au ferrimagnétisme dans les réseaux perovskites contenant des cations Mn^{3+}.

Abstract. — After a brief reference to the physical basis for a tetragonal distortion ($c/a > 1$) of an octahedral anion interstice which is occupied by a cation with outer-electron configuration $3d^4$, the crystallographic properties of several Mn^{3+}-containing oxides are given to illustrate the significance of this effect for determining the crystalline symmetry. A structure for the orthorhombic $LiMnO_2$ phase is proposed which is consistent with the powder-pattern data reported in the literature. It is also pointed out that $3d^4$ cations may simultaneously couple ferromagnetically and antiferromagnetically with similar cations if the local octahedron is distorted to tetragonal symmetry. This effect is illustrated in both the perovskite-type and the spinel-type lattice. Also three different types of Mn^{3+} — Mn^{3+} interaction are illustrated. It is pointed out that the magnetic properties of several Mn^{3+}-containing, perovskite-type oxides can be interpreted as due to this peculiar property of the Mn^{3+} ion.

I. **Crystallography.** — Until quite recently there was considerable chemical opinion that the existence of cations with outer-electron configuration $3d^4$ is extremely rare. However, in 1955 it was pointed out [1, 2], that the interesting lattice distorsions from cubic symmetry in certain manganese-containing oxides can be understood if $Mn^{3+}(3d^4)$ is present. It was shown that for a $3d^4$ cation in an octahedral anion interstice, the relative symmetries of the d wave functions and the near-neighbor anions stabilize a distortion of the local octahedron to tetragonal ($c/a > 1$) symmetry. In the first discussion of this effect, the covalent-bond description was used. Recently Dunitz and Orgel [3, 4], and McClure [5] have used ligand-field theory to supplement and strengthen the theoretical argument. Meanwhile several workers have investigated this effect experimentally.

Although recent measurements [6] of the low-temperature lattice parameters in the system $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ can be interpreted [7] by this model if some $Cr^{2+}(3d^4)$ ions are present, illustrations of this effect will be confined to a variety of Mn^{3+}-containing materials. The crystallographic data for several spinel-type compounds and systems are tabulated in Table I. In every instance of tetragonal ($c/a > 1$) symmetry, the tetragonal distortion can be attributed to the presence of $Mn^{3+}(3d^4)$ ions on octahedral sites in excess of a certain critical fraction, this fraction varying slightly with the type of other cation present. This fraction also varies from one $3d^4$ cation to another. It appears to decrease with increasing ratio of $3d^4$-cation size to anion-interstice size.

Since the macroscopic distortion of the lattice depends upon an ordering of the c axes of the individually distorted Mn^{3+}-occupied octahedra, a martensitic, hysteretic phase change from tetragonal to cubic symmetry can be expected at higher temperatures. In the high-temperature, cubic phase the Mn^{3+}-occupied octahedra are cubic. The Mn^{3+}-occupied octahedra are assumed to remain cubic even at low temperatures unless the concentration of Mn^{3+} is sufficiently large that there can be a cooperative distortion of octahedral sites to reduce the change in elastic energy relative to the change in electronic energy associated with an octahedral-site distortion. In compositions containing nearly a sufficient number of Mn^{3+} cations for a cooperative distortion, there is evidence [8] that the room-temperature cubic phase contains regions of local distortion, but no long-range order of the c axes. In Mn_3O_4 the transition temperature is as high as 1 173 °C [9]. As the fraction of octahedral sites occupied by Mn^{3+} ions

(1) The research in this document was supported by the U. S. Army, U. S. Navy, and U. S. Air Force under contract with the Massachusetts Institute of Technology.

(2) Staff Member, Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology.

TABLE I

ROOM-TEMPERATURE LATTICE PARAMETERS FOR SEVERAL Mn^{3+}-CONTAINING SPINELS

Compound	Probable formula	Lattice parameters a	c	c/a	Literature
$CdMn_2O_4$	$Cd^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4$	8.22	9.87	1.20	*a*
$ZnMn_2O_4$	$Zn^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4$	8.10	9.24	1.14	*a*
		8.087	9.228	1.141	*b*
		8.092	9.244	1.142	*c*
		8.087	9.254	1.144	*d*
$Zn_{0.8}Mg_{0.2}Mn_2O_4$	$Zn_{0.8}Mg_{0.2}[Mn_2^{3+}]O_4$	8.091	9.248	1.143	*b*
$Zn_{0.5}Mg_{0.5}Mn_2O_4$	$Zn_{0.5}Mg_{0.5}[Mn_2^{3+}]O_4$	8.095	9.278	1.146	*b*
$MgMn_2O_4$	$Mg[Mn_2^{3+}]O_4$	8.07	9.28	1.15	*a*
		(8.07)	(9.31)	1.15	*b*
	$Mg_{(1-x)}^{2+}Mn_x^{3+}[Mg_x^{2+}Mn_{2-x}^{3+}]O_4$	8.128	9.201	1.13	*e*
$LiMn_2O_4$	$Li^+[Mn^{3+}Mn^{4+}]O_4$	8.246			*d*
$Li_{0.5}Mn_{2.5}O_4$	$Li_{0.5}^+Mn_{0.5}^{3+}[Mn_2^{3+}]O_4$	8.132	9.340	1.15	*e*
$CuMn_2O_4$	$Cu^+[Mn^{3+}Mn^{4+}]O_4$	8.33			*a*
		(8.30)			*b*
		8.28			*f*
$NiMn_2O_4$	$x\,Mn^{2+}[Ni^{2+}Mn^{4+}]O_4 \rightleftarrows (1-x)\,Mn^{3+}[Ni^{2+}Mn^{3+}]O_4$	8.37			*a*
		8.38			*b*
		8.39			*e*
$CoMn_2O_4$	$Co^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4$	8.10	9.31	1.15	*b*
	$Co_{1-x}^{2+}Mn_x^{2+}[Co_x^{III}Mn_{2-x}^{3+}]O_4$	8.04	9.04	1.12	*a*
$FeMn_2O_4$	$Mn_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+}[Fe_x^{2+}Fe_{1-2x}^{3+}Mn_{1+x}^{3+}]O_4$	8.31	8.85	1.05	*a*
	$(0 \leqslant x \leqslant 0.33)$	8.49			*g*
Mn_3O_4	$Mn^{2+}[Mn_2^{3+}]O_4$	8.15	9.44	1.16	*a*
		8.151	9.450	1.159	*b*
		8.157	9.454	1.159	*c*
γMn_2O_3	$\square_{1/3}Mn_{2/3}^{3+}[Mn_2^{3+}]O_4$	8.1	9.4	1.16	*h*
$CrMn_2O_4$	$Mn^{2+}[Cr^{3+}Mn^{3+}]O_4$	8.33	8.75	1.05	*b*
$ZnCrMnO_4$	$Zn^{2+}[Cr^{3+}Mn^{3+}]O_4$	8.25	8.62	1.04	*b*
$ZnCoMnO_4$	$Zn^{2+}[Co^{2+}Mn^{4+}]O_4$ or $Zn^{2+}[Co^{III}Mn^{3+}]O_4$	8.25			*b*
$ZnNiMnO_4$	$Zn^{2+}[Ni^{2+}Mn^{4+}]O_4$ or $Zn^{2+}[Ni^{III}Mn^{3+}]O_4$	8.31			*b*
$GaNiMnO_4$	$Ga^{3+}[Ni^{2+}Mn^{3+}]O_4$	8.38			*b*
$GaMgMnO_4$	$Ga^{3+}[Mg^{2+}Mn^{3+}]O_4$	8.35			*b*
$Mn_{1.5}FeTi_{0.5}O_4$	$Mn^{2+}[Ti_{0.5}^{4+}Mn_{0.5}^{3+}Fe_{0.5}^{2+}Fe_{0.5}^{3+}]O_4$	8.6025			*i*

System	a at $x = x_t$	c/a for $x > x_t$	x_t	Literature
$Zn_x^{2+}Ge_{1-x}^{4+}[Co_{2-2x}^{2+}Mn_{2x}^{3+}]O_4$	8.395	> 1	0.65	*d*
$Zn_x^{2+}Ge_{1-x}^{4+}[Mn_{2-2x}^{2+}Mn_{2x}^{3+}]O_4$	8.50	> 1	0.60	*d*
$Co_{3-x}Mn_xO_4$	8.32	> 1	1.2	*j*
$Fe_{3-x}Mn_xO_4$	8.49	> 1	1.2	*c, g*
$Mn_{3-3x}Ni_xFe_{2x}O_4$	8.46	> 1	0.375	*g*
$Mn_{3-3x}Co_xFe_{2x}O_4$	8.47	> 1	0.45	*g*

a) SINHA (A. P. B.), SANJANA (N. R.) and BISWAS (A. B.), *Act. Cryst.*, 1957, **10**, 439.
b) BONGERS (P. F.), *Thesis*, Univ. of Leiden, July 4, 1957.
c) MASON (B.), *Amer. Min.*, 1947, **32**, 426 ; *Geol. Fören Stockholm Förh.*, 1943, **65**, 97.
d) WICKHAM (D. G.) and CROFT (W. J.), Lincoln Laboratory Q. P. R., 1 Feb. 1958.
e) BALTZER (P. K.) and WHITE (J. G.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 445 and private communication.
f) KURLINA (E. V.), PROKHVATILOV (V. G.) and SHEFTEL (I. T.), *Doklady Akad. Nauk*, U. S. S. R., 1952, **86**, 305.
g) FINCH (G. I.), SINHA (A. P. B.) and SINHA (K. P.), *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **242**, 28.
h) VERWEY (E. J. W.) and DE BOER (J. H.), *Rec. trav. chim.*, 1936, **55**, 531.
i) GORTER (E. W.), *Philips Res. Repts*, 1954, **9**, 403.
j) WICKHAM (D. G.) and CROFT (W. J.), Lincoln Laboratory Q. P. R., 1 May 1958.

is decreased, the magnitude of the lattice distortion and the transition temperature decrease. As illustrated in Fig. 1, the transition temperature drops off sharply at the critical Mn^{3+} concentration for a cooperative distortion.

In a recent study of the systems $Zn_xGe_{1-x}Mn_2O_4$, $Zn_xGe_{1-x}Co_{2-2x}Mn_{2x}O_4$, and $Li_{1-x}Zn_xMn_2O_4$, Wickham and Croft [8] have shown that the tetragonal distortions in these systems cannot be due to Mn^{2+} or Mn^{4+} ions individually, or to an ordering of Mn^{2+} and Mn^{4+} ions ; the distortions can only be attributed to the presence of Mn^{3+}

ions. Further, they find that the critical fraction of octahedral sites which must be occupied by Mn^{3+} ions for a cooperative distortion of the lattice is ≈ 0.6 in these systems. Typical of the room-temperature crystallographic data is that of the system $Co_{3-x}Mn_xO_4$ shown in Fig. 2.

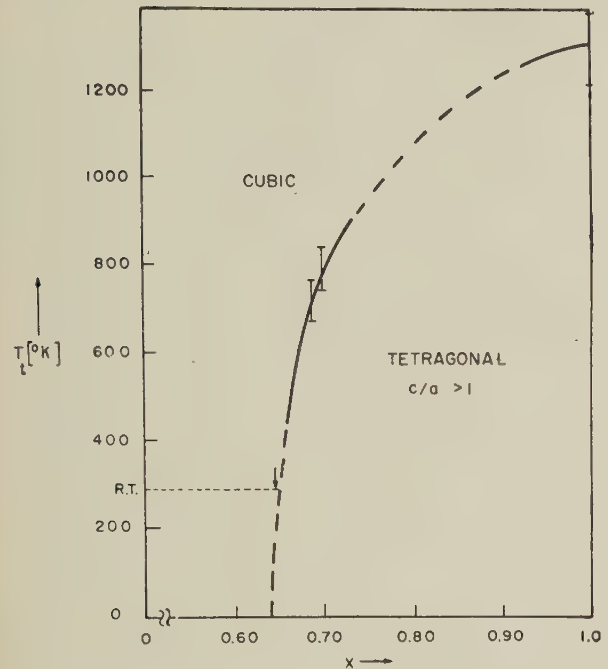


FIG. 1. — Transition temperature T_t for martensitic tetragonal-to-cubic phase change in the system $Zn_xGe_{1-x}[Co^{2+}_{2-2x}Mn^{3+}_{2x}]O_4$.
(After preliminary measurements by D. G. Wickham, and R. J. Arnott, Lincoln Laboratory, M. I. T.)

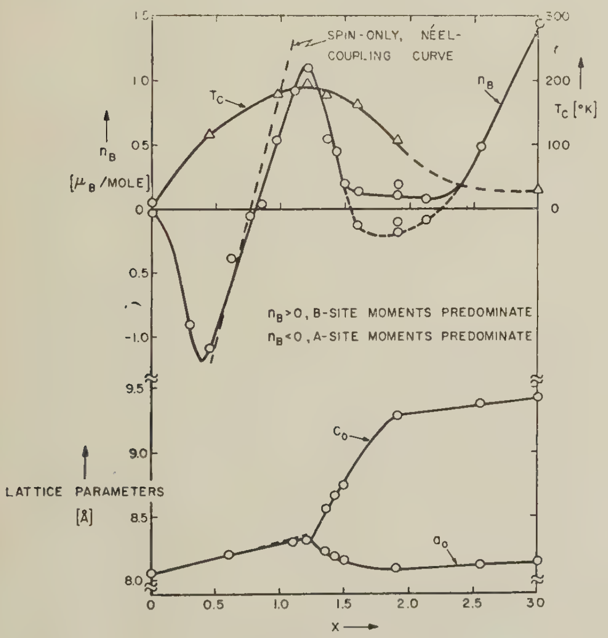


FIG. 2. — Saturation magnetization expressed as the number of Bohr magnetons per molecule, n_B, Curie temperature, T_c, and lattice parameter for the system $Co_{3-x}Mn_xO_4$.
(After D. G. Wickham and W. J. Croft, Lincoln Laboratory Solid State Q. P. R., 1 May 1958.)

If the Mn^{3+} ions form a simple-cubic array with anions on the cube edges, the elastic energy is minimized by a different type of ordering of the elementary, tetragonal octahedra [2]. This ordering is shown schematically in Fig. 3 for the

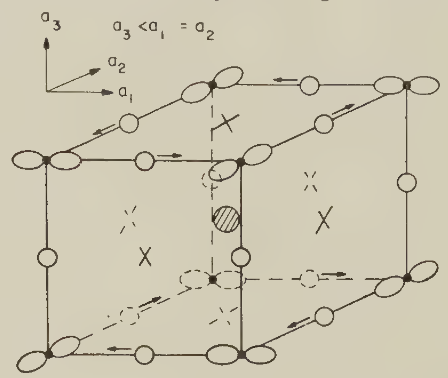


FIG. 3. — Ordering of d_{z^2} orbitals for the compounds $LaMnO_3$, MnF_3 and ordered $CuCo_3O_4$. In MnF_3 the Mn-F distance is 1.9 Å along a_3 axis, 2.1 Å and 1.8 Å within the a_1-a_2 plane, the anion shifting in directions of arrows (but also out of a_1-a_2) plane [14].
Elementary octahedra are not tetragonal, but ratio of long to average of short axes is ~ 1.14.

perovskite-type compound $LaMnO_3$, the compound MnF_3, and the ordered rocksalt-type compound Co_3CuO_4. Other factors, such as ionic size, also contribute to the final lattice symmetry, but this ordering of the elementary octahedra produces an axial ratio of the pseudocubic-cell edges of $a_3/a_1 = a_3/a_2 < 1$. Hepworth and Jack [10] have recently measured the anion positions in MnF_3. Since the bonds in the a_1-a_2 plane can be coordinate covalent whereas those along the a_3 axis can only be semicovalent, three cation-anion distances would be expected instead of a simple tetragonal distortion of the octahedra. The three distances reported for MnF_3 give octahedral axial ratios of 1.11 and 1.17, or an average value of ≈ 1.14, in good agreement with the distortions found in the spinels.

Several compounds of the type $AM^{3+}O_2$ and $AM^{3+}S_2$, where A = Li, Na, or K, and M^{3+} is a trivalent transition metal, have been studied, and in many of these there is an ordering of the cations into alternate (111) planes which distorts the lattice to rhombohedral, or hexagonal, symmetry. The crystal structure of $NaNiO_2$ is interesting in that

although this layer structure occurs above about 220 °C, at lower temperatures the lattice has monoclinic symmetry due to the formation of tetragonal octahedra about the low-spin-state Ni^{3+} ions, these distortions being quite analogous to those of Mn^{3+}-occupied octahedral interstices [11, 12]. It might be anticipated, therefore, that $LiMnO_2$ should form a similar monoclinic structure. However, $LiMnO_2$ forms an orthorhombic unit cell containing two formula weights of $LiMnO_2$ [12, 13]. With the aid of the powder-pattern data of Johnston and Heikes [13], a proposed structure for this as-yet-unidentified phase is given in Fig. 4. In the proposed model, the distorted octahedra about a Mn^{3+} ion have an axial ratio ≈ 1.15, which is similar to that exhibited in the spinels. Since the phase diagram [14] indicates that the distortion of the elementary octahedral interstices occurs at temperatures which are high enough for considerable ion mobility (> 800 °C), the $LiMnO_2$ phase is one in which the Li ordering minimizes the elastic energy associated with the interstice distortions. In the case of $NaNiO_2$, the transition temperature is too low to permit an ionic rearrangement to a similar symmetry. This interpretation also accounts for the sluggishness reported for the transition of the $LiMnO_2$ phase in the compositional ranges of $Li_xMn_{1-x}O$ in which the transition temperature is < 700 °C.

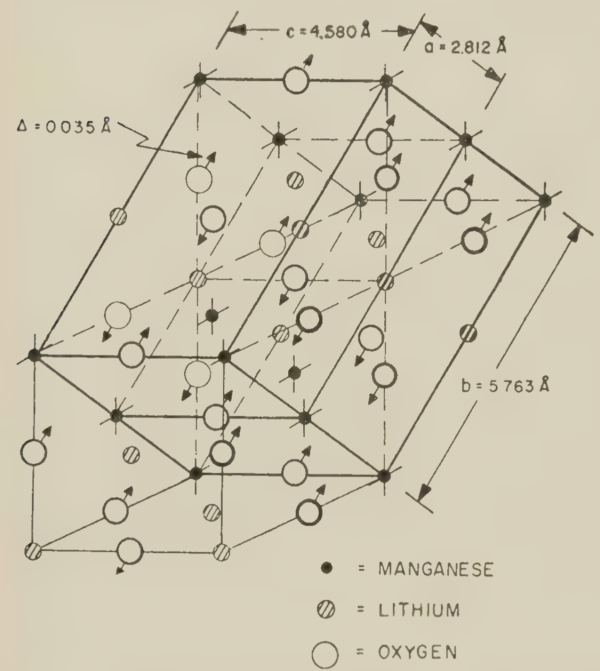


Fig. 4. — Proposed unit cell for $LiMnO_2$. Arrows indicate direction of shift (magnitude Δ) of oxygen ions from their ideal rocksalt positions. Coordinates through manganese atoms indicate the coplanar directions of shorter Mn-O bonding. The half-filled d_{z^2} orbitals are oriented along the *c* axis. Tetragonal octahedra about the Mn^{3+} ions have an axial ratio of 1.15. Mn^{3+} and Li^+ order in alternate pairs of (110) planes.
(Dimensions taken from powder data of Johnston and Heikes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3255.)

II. **Magnetism.** — In magnetic oxides the predominant magnetic interactions are indirect, an anion playing the role of intermediary [14]. Although the exact nature of this interaction is not yet fully understood, simple symmetry considerations plus the fact that the oxygen p orbital responsible for the indirect interactions contains two electrons of opposite spin suggest the following generalization :

Indirect magnetic interactions between cations on opposite sides of an anion are, if they involve excited configurations in which one of the anion electrons is preferentially stabilized in a cation-anion bond because of exchange effects, (1) antiferromagnetic if the anion p orbital predominantly overlaps on each side either an empty or a half filled cation orbital, (2) ferromagnetic if the overlapped cation orbital is half filled on one side, completely empty on the other.

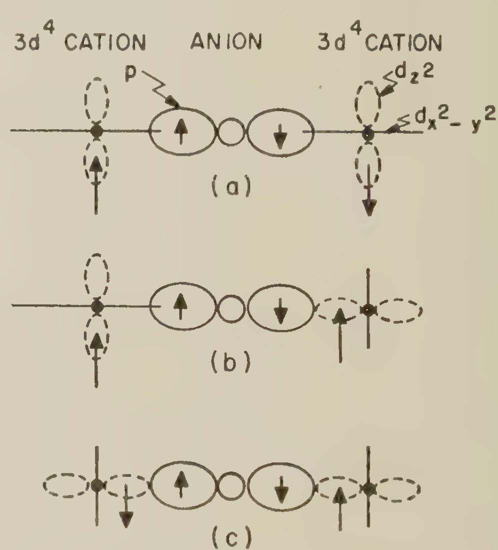


Fig. 5. — Schematic diagram for three different types of indirect Mn^{3+}-Mn^{3+} magnetic interaction.

The $3d^4$ ions in octahedral interstices make a particularly interesting study since the anions along the c axis of a tetragonally distorted interstice overlap a half-filled d_{z^2} orbital, those along the a axes overlap a completely empty $d_{x^2-y^2}$ orbital. The consequences of this for three different types of Mn^{3+}-Mn^{3+} interaction are shown schematically in Fig. 5. Illustrations of these three interactions can be found. In $LaMnO_3$, the interactions within an a_1-a_2 plane (see Fig. 3) are ferromagnetic, along the a_3 axis they are antiferromagnetic [15]. A similar magnetic ordering has recently been found in MnF_3 [16]. The orthorhombic compound $LiMnO_2$ has a paramagnetic

susceptibility corresponding to a high-spin-state, spin-only value, and it has an antiferromagnetic transition at ~ 300 °K [12]. If the structure postulated in Fig. 4 is correct, the predominant magnetic interaction is along a chain of Mn^{3+} ions coupled according to the third scheme of Fig. 5.

This peculiar characteristic of the Mn^{3+} ion to simultaneously couple differently in different directions has several interesting consequences. In a preliminary discussion of Mn^{3+}-containing, perovskite type compounds [2, 17], it was shown that this effect can be at least partly responsible for the particular variation of magnetization with composition which is observed in these compounds. The influence of this effect on the magnetization of the tetragonal spinels is of equal significance.

The saturation magnetizations at 4.2 °K for the system $Co_{3-x}Mn_xO_4$ shown in Fig. 2 give a striking illustration. In this system the octahedral-site cobalt ions are diamagnetic Co^{III} ions [18]. Ideally the compositional formulae are

$$Co^{2+}[Co^{III}_{2-x}Mn^{3+}_x]\,O_4 \text{ for } 0 \leqslant x \leqslant 2$$

and $Mn^{2+}_{x-2}\,Co^{2+}_{3-x}[Mn^{3+}_2]\,O_4$ for $x > 2$. As is to be expected, the data suggest that the A-B coupling is not completely ordered for compositions with $x < 0.5$. With higher concentrations of manganese, however, Néel-type [19] coupling is expected so long as the lattice remains cubic. In

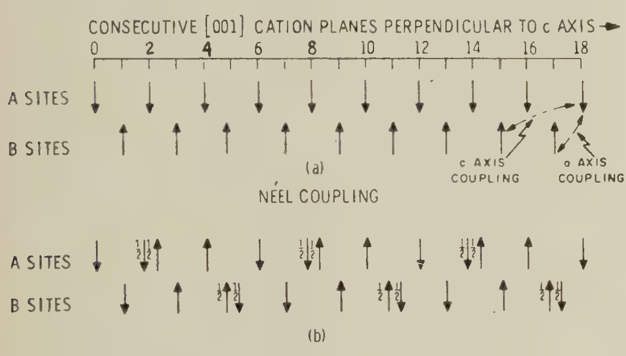


Fig. 6. — Schematic coupling scheme for two different spinels : (*a*) is the Néel coupling commonly found in cubic crystals ; (*b*) is a compromise ordering scheme for a tetragonal spinel with magnetic unit cell along c axis twice the crystalline unit cell. The *A-B* coupling is assumed stable if antiferromagnetic along the c axis, ferromagnetic along the a axis.

the tetragonal lattice, however, the magnetic coupling between an A-site cation and B-site Mn^{3+} cation should, by symmetry considerations, be different along the *c* axis than along the a axes. Since it is not possible to obtain a cooperative arrangement in the tetragonal spinel lattice such that all A-B coupling along the *c* axis is of one type, along the a axes another, some compromise state must exist. In Fig. 6(*b*) the ferromagnetic A-B interactions are optimized at the expense of only a small percentage of " mismatches " in the antiferromagnetic, c-axis interactions. Since both sublattice A and sublattice B are antiferromagnetic in this arrangement, the net magnetization is zero. According to Fig. 1, the critical value of x for low-temperature, tetragonal symmetry is only a little smaller than the room-temperature value so that the sudden decrease with x in the magnetization at $x \approx 1.2$, the Curie temperature varying relatively slowly with x, is reasonably accounted for by the occurrence of such an antiferromagnetic coupling scheme in the tetragonal phase. The reappearance of ferrimagnetism with the replacement of A-site Co^{2+} ions by Mn^{2+} ions suggests that the covalent bonding induced by the large Mn^{2+} ion causes some new, compromise magnetic order to be achieved.

Recent measurements [20] of the magnetizations of samples over the entire range of composition in the system $Mn_xFe_{3-x}O_4$ show a similar behavior. For the range of compositions $0 \leqslant x \leqslant 2$, the magnetic data can be interpreted by Néel coupling and spin-only cation moments given the compositional formula

$$Mn^{2+}_{1-y}Fe^{3+}_y[Fe^{2+}_yFe^{3+}_{3-x-2y}Mn^{3+}_{x+y-1}]\,O_4,$$

$(1-y) \leqslant x$. However, compositions with $x > 2$ are tetragonal, and the magnetization drops off sharply to nearly zero at $x = 2.5$.

I am grateful to K. Dwight and N. Menyuk for making the liquid-helium magnetization measurements reported in Fig. 2, and to R. J. Arnott for a helpful discussion of the powder-pattern data for the compound $LiMnO_2$.

BIBLIOGRAPHY

[1] Goodenough (J. B.) and Loeb (A. L.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 391.
[2] Goodenough (J. B.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 564.
[3] Dunitz (J. D.) and Orgel (L. E.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 20.
[4] Dunitz (J. D.) and Orgel (L. E.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 318.
[5] McClure (D. S.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 311.
[6] Francombe (M. H.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **3**, 37.
[7] Goodenough (J. B.) (to be published).
[8] Wickham (D. G.) and Croft (W. J.) *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **4**, 351.
[9] McMurdie (H. F.), Sullivan (B. M.) and Mauer (F. A.), *J. Research Nat. Bur. St.*, 1950, **45**, 35.
[10] Hepworth (M. A.) and Jack (K. H.), *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 345.
[11] Dyer (L. D.), Borie (B. S., Jr.) and Smith (G. P.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 1499.
[12] Bongers (P. F.), *Thesis*, Univ. of Leiden, July 4, 1957.
[13] Johnston (W. D.) and Heikes (R. R.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3255.
[14] Kramers (H. A.), *Physica*, 1934, **1**, 182.
[15] Wollan (E. O.) and Koehler (W. C.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 545.
[16] Wollan (E. O.) (private communication).
[17] Wold (A.), Arnott (R. J.) and Goodenough (J. B.), *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 387.
[18] Cossee (P.), *Rec. trav. chim.*, 1956, **75**, 1089.
[19] Néel (L.), *Ann. Physique*, Paris, 1948, **3**, 137.
[20] Eschenfelder (A.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 378.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES ALLIAGES DILUÉS. INTERACTIONS MAGNÉTIQUES ET ANTIFERROMAGNÉTISME DANS LES ALLIAGES DU TYPE MÉTAL NOBLE-MÉTAL DE TRANSITION

Par A. BLANDIN et J. FRIEDEL,

Centre de Physique des Solides, Paris (*).

Résumé. — On étudie la structure électronique des impuretés de transition dans les alliages désordonnés à faible concentration. On en déduit une classification des propriétés magnétiques de ces alliages. Un modèle d'interaction magnétique entre impuretés est proposé, pour rendre compte des propriétés antiferromagnétiques de certains alliages (**Cu** Mn).

Abstract. — The electronic structure of disordered alloys of a transition elements at low concentrations is investigated and a classification of their magnetic properties is obtained. A model of magnetic interaction between impurities is proposed to explain the antiferromagnetic properties of some such alloys (**Cu** Mn).

Des résultats expérimentaux récents sur les propriétés magnétiques [1], [2], [3] et électriques [3], [4], [5] des alliages désordonnés de métaux nobles (Cu, Ag, Au) avec les métaux de transition (Mn, Cr) à faible concentration de métal de transition, ont mis en évidence l'existence d'interaction à grande distance entre atomes magnétiques.

Le but de cette communication est d'étudier la structure électronique des impuretés magnétiques dans les métaux, d'en déduire un modèle d'interaction et d'exposer les essais tentés pour interpréter, à partir de ce modèle, les résultats expérimentaux.

1. Structure électronique des impuretés dissoutes dans un métal.

— 1.1. NOTION D'ÉTAT LIÉ VIRTUEL. — La notion d' « états liés virtuels »,

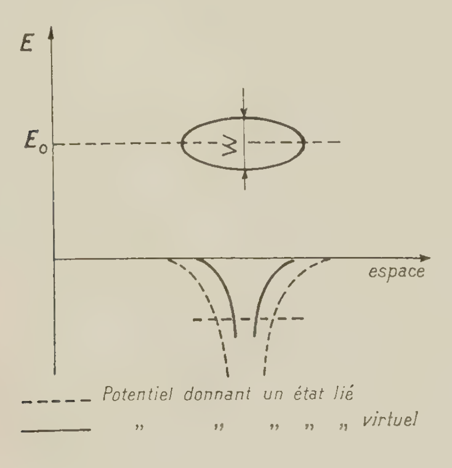




Fig. 1.

connue dans la diffusion des électrons par les atomes libres, a été étendue aux cas des impuretés de transition dissoutes dans les métaux [6], [7]. On assimile les électrons du réseau non perturbé à un gaz d'électrons libres de niveaux de Fermi E_F. L'élément de transition, à $2Z$ électrons d, ne possède pas un potentiel suffisamment attractif pour avoir des niveaux liés d (1). L' « état lié virtuel » a une énergie tombant dans le continuum des états étendus (*fig.* 1). Par suite de ses résonances avec les états étendus, ce n'est plus un vrai état lié, mais seulement un paquet d'ondes centré sur l'impureté de transition, étendu en énergie au voisinage de l'énergie moyenne E_0, et dans l'espace autour de l'atome d'impureté. Les amplitudes des composantes d des états étendus d'énergie voisine de E_0 sont grandes sur l'atome d'impureté et donnent lieu à un excès de charge à peu près égal à celui qu'aurait l'état lié s'il existait.

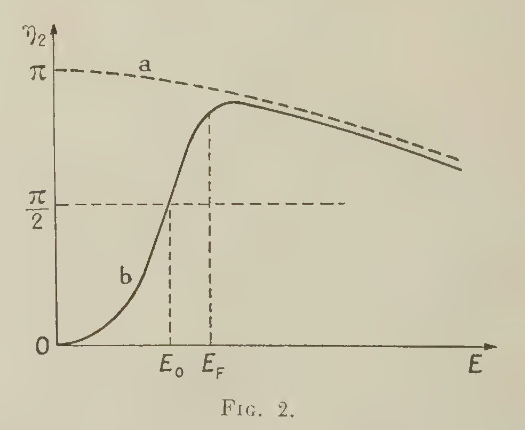


Fig. 2.

Les déphasages $\eta_l(E)$ des composantes d des états étendus sont donnés schématiquement par la courbe a (*fig.* 2) pour un état lié et pour la courbe b (*fig.* 2) pour un état lié virtuel. Le zéro d'énergie

(*) 60, boulevard Saint-Michel, Paris (6e).

(1) Dans tout ce qui suit, on supposera le couplage spin-orbite négligeable.

est pris ici arbitrairement au bas de la bande de conductibilité du métal. Il est montré en appendice, en choisissant une forme de potentiel simple, que les déphasages varient bien comme l'indique la figure 2. Dans la suite de l'exposé, on supposera donnée la courbe de déphasage en fonction de l'énergie.

Soit α le nombre d'électrons de conduction par atome dans la matrice. En supposant que l'atome de transition a $2Z + 1$ électrons (par exemple $2Z$ électrons d et un électron s), la charge ionique à écranter est alors $(2Z + 1 - \alpha)$ [2].

D'après la règle de somme de Friedel, on a alors :

$$(2Z + 1 - \alpha) = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1)\, \eta_l(E_F)$$

où $\eta_l(E_F)$ sont les déphasages des composantes sphériques l au niveau de Fermi E_F.

Dans le cas des métaux nobles, $\alpha = 1$, et on peut supposer les déphasages η_l petits pour $l \neq 2$, c'est-à-dire que tout l'écran est produit par le niveau virtuel d. La condition de Friedel devient :

$Z_2(E_F) \simeq Z$ si $Z_l(E) = \dfrac{2l+1}{\pi}\, \eta_l(E)$ est la charge écrantée par les électrons de symétrie l et d'énergie inférieure à E.

Dans le cas de l'aluminium, $\alpha = 3$ et il est raisonnable de penser que les composantes sphériques autres que d, produisent le même écran pour toutes les impuretés de transition et aussi pour les métaux nobles.

En supposant $\eta_l = 0$ pour $l > 2$, on a ainsi

$$\frac{2}{\pi}\, [\eta_0(E_F) + 3\eta_1(E_F)] \simeq -2$$

$$\frac{5}{\pi}\, \eta_2(E_F) = Z_2(E_F) \simeq Z.$$

1.2. Découplage des deux directions de spin.

a) *Cas d'un atome.* — Dans un atome possédant $2Z$ électrons d formant une couche incomplète, on sait que l'on gagne de l'énergie en découplant les deux directions de spin. Si p est le nombre d'électrons (ou de trous) non appariés, d'une direction de spin, l'énergie d'échange stabilisant cet état est : $\Delta E_{\text{éch.}} = -\dfrac{1}{2}\, p(p-1)\, \Delta E$ où ΔE est le gain moyen d'énergie quand, pour deux électrons, on passe de la position antiparallèle de spin à la position parallèle. ΔE peut être considéré comme presque constant pour l'ensemble des éléments de transition du scandium au nickel et égal à environ 0,6 eV.

Lors du découplage des spins, la variation totale d'énergie se réduit, au premier ordre, à la variation d'énergie d'échange ΔE éch. donnée plus haut. Comme cette énergie est négative, on obtiendra toujours, pour un atome libre, le découplage maximum entre les deux directions de spin. C'est la règle de Hund.

b) *Cas d'un niveau lié virtuel.* — La charge d'écran $Z_2(E)$ (*fig.* 3*a*) peut se découpler en $Z_2{\downarrow}(E)$ et $Z_2{\uparrow}(E)$ pour chaque direction de spin (*fig.* 3*b* et *c*). L'état virtuel d'énergie moyenne E_0 donne deux états liés virtuels d'énergies moyennes $E_0{\uparrow}$ et $E_0{\downarrow}$. Soit

$$p = Z_2{\uparrow}(E_F) - Z_2{\downarrow}(E_F)$$

le découplage des spins. La variation d'énergie d'échange due à ce découplage est

$$\Delta E_{\text{éch}} = -\frac{1}{2}\, p^2\, \Delta E.$$

Pour obtenir cette expression, on assimile les

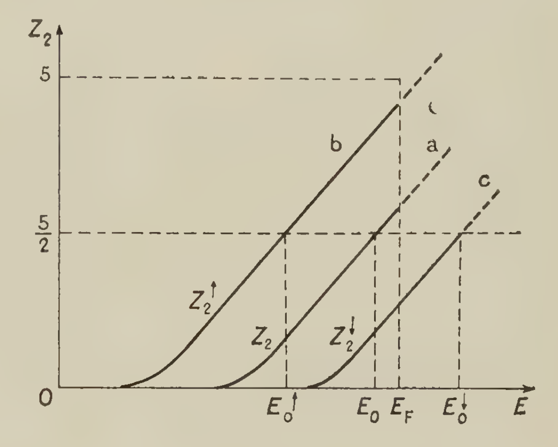


Fig. 3.

états liés virtuels à de vrais états liés dont toute la charge serait concentrée à l'énergie moyenne E_0 sans découplage, et aux énergies moyennes $E_0{\uparrow}$ et $E_0{\downarrow}$ avec découplage (*fig.* 3). Du fait que les états virtuels ont une certaine largeur en énergie, la variation totale d'énergie $\Delta\varepsilon$ comprend donc, en plus du terme d'échange $\Delta E_{\text{éch}}$, un terme d'énergie individuelle : ΔE_i

$$\Delta\varepsilon = \Delta E_{\text{éch}} + \Delta E_i$$

ΔE_i est la variation lors du découplage de la somme des énergies individuelles par rapport aux énergies moyennes E_0, $E_0{\uparrow}$ et $E_0{\downarrow}$. Elle se calcule simplement en considérant que la charge d'écran d'un état lié virtuel forme une « bande » dont la densité des états par unité d'énergie est $\mathrm{d}Z_2(E)/\mathrm{d}E$. Cette bande est représentée figure 4. Sans découplage, elle est remplie jusqu'au niveau E_F ; avec découplage, elle est remplie jusqu'à des niveaux $E_F{\uparrow}$ et $E_F{\downarrow}$ tels que la condition d'écran discutée au § 1.1 soit conservée. D'où finalement :

$$Z_2(E_F{\uparrow}) - Z_2(E_F) = Z_2(E_F) - Z_2(E_F{\downarrow}) = \frac{1}{2}\, p.$$

[2] On se place alors dans le système d'unités atomiques $\hbar = m = e = 1$.

La condition de découplage $\Delta\varepsilon < 0$ donne alors, pour un découplage p infiniment petit [3]

$$2\,\Delta E \frac{dZ_2(E_F)}{dE} > 1.$$

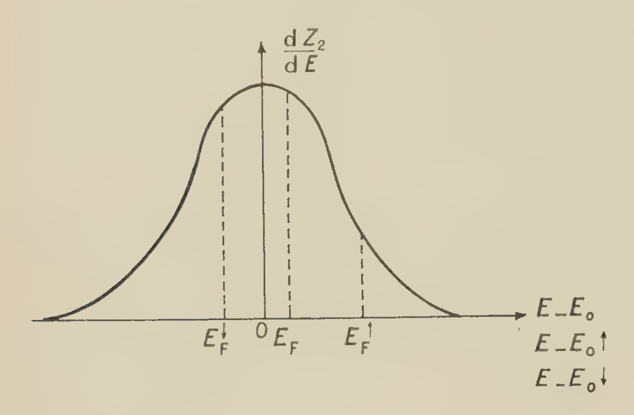


Fig. 4.

c) *Étude de découplage sur un modèle simple d'état virtuel lié.* — En supposant que la méthode employée ci-dessus est encore valable pour un découplage fort, et en se donnant une forme d'état lié virtuel simple mais physiquement acceptable, on peut alors chercher quel est le découplage le plus stable pour une charge donnée d'écran par électron d, $2\,Z_2$.

Les calculs ont été faits en prenant un niveau lié virtuel de forme parabolique :

$$\frac{dZ_2}{dE} = \frac{15}{4w}\left(1 - \frac{E^2}{w^2}\right) \quad \text{pour } |E| < W$$

et

$$\frac{dZ_2}{dE} = 0 \quad \text{pour } |E| \geqslant W\,;$$

l'origine des énergies a été prise ici au milieu de la bande, et dZ_2/dE normée de telle sorte que

$$\int_{-W}^{+W} \frac{dZ_2}{dE}\,dE = 5.$$

On écrit que le nombre des électrons d'écran est égal à $2\,Z_2$; d'autre part, la condition pour avoir le découplage maximum peut s'écrire :

$$(E_F\uparrow - E_F\downarrow) = 2p\,\Delta E \text{ avec } E_F\uparrow \leqslant W \text{ et } E_F\downarrow \geqslant -W.$$

Après des calculs sans difficultés qui ne seront pas reproduits ici, on obtient les résultats suivants (*fig.* 5) : en fonction de $W/\Delta E$ on porte $2\,Z_2$ (nombre d'électrons ou de trous dans le niveau d).

(3) On peut remarquer que cette discussion du découplage est identique à celle faite par Stoner pour le ferromagnétisme des métaux purs. Dans les deux cas, il n'est pas possible d'obtenir l'énergie de découplage en comparant simplement la somme des énergies individuelles des électrons. Cette procédure, appliquée à la figure 3, conduirait à un résultat erroné parce qu'elle compterait deux fois les termes de corrélation entre les électrons.

On distingue alors 3 régions : en A, découplage total, en B, découplage partiel, en C, découplage nul.

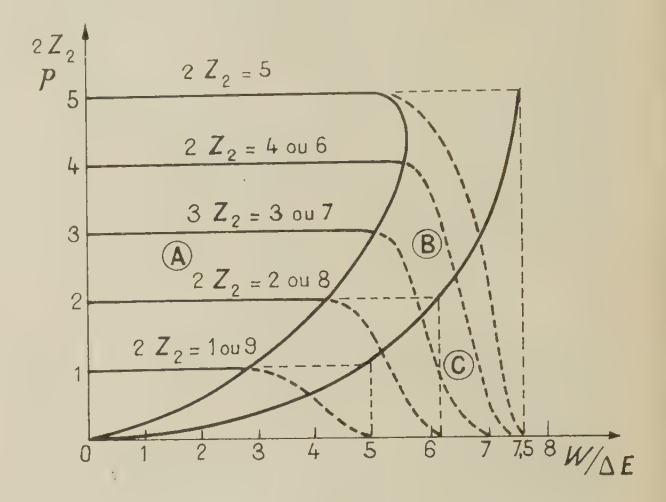


Fig. 5.

On en déduit les courbes donnant le découplage p en fonction de $W/\Delta E$ pour chaque valeur de $2\,Z_2$. On voit sur la figure 5 que la condition de découplage $W/\Delta E < 2\,Z_2$ donnée précédemment [7] est un peu trop restrictive.

1.3. Application aux propriétés des alliages a faible concentration de métal de transition. — D'après la discussion qui précède, les impuretés de transition ne doivent pas toujours suivre la règle de Hund : il n'y a découplage des deux directions de spins que si le niveau d a une largeur W assez faible, ou s'il contient un nombre d'électrons ou de trous positifs assez voisin de 5.

On sait, d'autre part, que la largeur W d'un état lié virtuel d croît avec son énergie moyenne E_0 (pour des énergies pas trop fortes) [7]. Ceci est vérifié sur le cas particulier traité en appendice. Les impuretés de transition, dont les couches d sont incomplètes, ont nécessairement des énergies moyennes E_0 de l'ordre du niveau de Fermi de la matrice : leur largeur W doit croître avec l'énergie de Fermi de la matrice, donc avec sa valence. On s'attend ainsi à ce que le découplage des spins soit d'autant moins facile que la matrice a une valence plus élevée ; il ne doit également se produire que pour des impuretés ayant un nombre suffisant d'électrons ou de trous d. C'est ce que semble confirmer l'étude des propriétés physiques de ces alliages.

a) *Résistivité des alliages à base d'Al-Au-Cu.* — Les augmentations de résistivité par rapport aux métaux purs des alliages d'éléments de transition dans l'aluminium, le cuivre et l'or, ont été expli-

quées sur la base du modèle précédent [6], [7]. L'augmentation λ par % d'impuretés est [8]

$$\lambda = \frac{4\pi}{\alpha k_F} \sum_l l \sin^2(\eta_{l-1} - \eta_l)$$

s'il n'y a pas découplage

$$\lambda = \frac{2\pi}{\alpha k_F} \sum_l l[\sin^2(\eta_{l-1}^{\uparrow} - \eta_l^{\uparrow}) + \sin^2(\eta_{l-1}^{\downarrow} - \eta_l^{\downarrow})]$$

s'il y a découplage (4)

où k_F est le vecteur d'onde au niveau de Fermi, α le nombre d'électrons de conduction par atome dans la matrice. On peut en déduire les résultats suivants : pour les alliages à base d'aluminium, le découplage est nul ou très faible même pour les éléments centraux de la série (Cr, Mn, Fe), la charge d'écran produite par les électrons d étant voisine de $2Z$. Pour les alliages à base de cuivre et or, il y a un fort découplage pour les éléments centraux (Mn, Cr). Pour les éléments où $2Z$ est petit (Sc) ou voisin de 10 (Co, Ni), on ne peut pas conclure.

b) *Propriétés magnétiques des alliages solides à base d'Al-Au-Cu.* — Sans découplage des deux directions de spin, on doit observer un paramagnétisme de Pauli pratiquement constant avec la température ; avec découplage des directions de spins, un paramagnétisme de Langevin de haute température $\chi \simeq C/T$ avec une constante C correspondant à un nombre de magnétons de Bohr compris entre 0 et 5,9 (pour un spin $S = 5/2$).

Les composés définis $NiAl_3$, Co_2Al_5, Co_4Al_{13}, $MnAl_6$, $CrAl_7$ présentent un paramagnétisme très peu variable avec la température [9], [10]. Les alliages dilués **Al** Mn [11] ont également une susceptibilité paramagnétique constante. On peut donc en déduire que dans l'aluminium et à une dilution suffisante pour que les atomes de transition n'interagissent que faiblement, les couches d de l'élément de transition ont leurs deux directions de spin également remplies (pas de découplage).

La susceptibilité magnétique des alliages à base de métal noble, contenant du chrome, du manganèse et du fer [13], [14], [15], met en évidence un moment magnétique permanent correspondant à un découplage presque total. Au contraire, les alliages **Cu** Ni [17], [18] ont un paramagnétisme constant avec un petit terme en $1/T$ dont le coefficient varie comme le cube de la concentration. Ce terme peut être interprété en supposant que seuls les groupements de trois atomes de nickel voisins sont susceptibles de provoquer un découplage de spins.

Enfin un alliage **Mg** Mn a été étudié [2] : il possède une susceptibilité inversement proportionnelle à la température correspondant au moment magnétique d'un spin $S = 3/2$, c'est-à-dire un découplage partiel. L'ensemble de ces résultats concorde avec ceux de 1.3 *a*, et précise dans le cas des métaux nobles que l'on a pour le nickel (et peut-être le cobalt) un découplage nul.

c) *Propriétés magnétiques des alliages liquides.* — Les mesures de susceptibilité magnétique des alliages liquides ont été interprétées [19] par des formules de Curie $\chi = C/(T - \theta)$ (χ susceptibilité par gramme de métal de transition). On rencontre deux cas extrêmes : ou bien C est à peu près constant en fonction de la concentration et correspond à un spin atomique raisonnable et θ est petit (c'est le cas de **Au** Mn par exemple) ; ou bien C augmente rapidement quand la concentration diminue et θ prend des valeurs négatives très élevées (plusieurs milliers de degrés K ; c'est le cas de **Au** Ni). Les mesures ayant été effectuées sur un intervalle de température restreint (300 à 400 °K), on ne peut déduire de résultats précis, en particulier pour les valeurs de θ ; mais de très fortes valeurs de θ à faible concentration sont incompréhensibles. Les résultats s'interprètent beaucoup plus facilement dans le modèle proposé ici, en comparant les résultats à une formule du type $\chi = a + b/T$. Dans le premier cas, $a \simeq 0$; dans le deuxième, on trouve un paramagnétisme constant : $b \simeq 0$.

Dans les alliages à base d'or, on trouve un paramagnétisme en $1/T$ pour le manganèse et le fer, un paramagnétisme constant pour le nickel. Le cas du cobalt est intermédiaire. La configuration électronique des impuretés dans l'alliage liquide est voisine de la configuration à l'état solide (le niveau de Fermi des électrons de conduction reste sensiblement le même) ; on le vérifie sur les propriétés magnétiques à l'état liquide et à l'état solide.

Solvant	Au	Cu	Mg	Zn	Al
$E_{F\ en\ eV}$	5,5	7	7,5	9,5	13
$\frac{W}{\Delta E} \sim$	3	<5	5	6	>7
Cr	+	+			—
Mn	+	+	+	+	—
Fe	+	+		—	—
Co	+				—
Ni	—	—		—	—

Fig. 6.

Le zinc, solvant intermédiaire entre le cuivre et l'aluminium, donne des alliages liquides à paramagnétisme en $1/T$ pour le manganèse, très peu

(4) On n'a tenu compte ici que des diffusions élastiques. Si l'on fait intervenir les diffusions où l'électron change de direction de spin, il faut introduire un facteur correctif qui n'a que peu d'importance ici [12].

variable avec le fer et constant avec le nickel. Dans ce cas, le découplage des spins n'interviendrait que pour le manganèse.

1.4. Conclusion. — On peut alors dresser un tableau (*fig.* 6) en indiquant par + ou — s'il y a ou non découplage.

D'après les calculs du § 1.2 *c*, les résultats expérimentaux demandent que $W/\Delta E$ soit supérieur à 7 dans les alliages d'aluminium et de l'ordre de 3 à 5 dans le cuivre et l'or. De telles valeurs croissent bien avec l'énergie de Fermi de la matrice (de 13 eV dans l'aluminium à 5,5 eV dans l'or). Elles sont raisonnables d'un point de vue théorique [7].

Les largeurs calculées en appendice sont proportionnelles à l'énergie moyenne E_0 du niveau lié virtuel ; elles valent 3 et 7 eV pour des énergies moyennes de 5,5 eV et 13 eV, ce qui est en accord satisfaisant avec les valeurs de $W/\Delta E$ de la figure 6.

Le modèle proposé ici rend bien compte qualitativement d'un ensemble de faits expérimentaux qui peuvent être ainsi reliés de façon cohérente. Pour interpréter quantitativement ces résultats, il faudrait une meilleure connaissance de la forme des états liés virtuels et de leur découplage ([5]).

D'autre part, jusqu'à présent, les interactions entre impuretés ont été négligées. Le but de la deuxième partie est de montrer que le modèle est susceptible de rendre compte d'interaction, même à grande distance, entre atomes magnétiques.

2. Interactions magnétiques entre impuretés.

— On observe expérimentalement, même à basse concentration, des particularités dans les propriétés magnétiques et électriques des alliages des métaux nobles avec les métaux de transition. En particulier l'intérêt sera centré sur les alliages **Cu** Mn qui ont donné lieu à de nombreuses études récentes [1], [2], [3], [4], [5].

2.1. Résultats expérimentaux pour les alliages **Cu** Mn. — La susceptibilité [1], [3] à haute température suit une loi de Curie-Weiss (*fig.* 7) $\chi = C/(T - \theta)$ avec C correspondant à un spin atomique $S = 2$, θ étant proportionnel à la concentration x. A basse température, on voit apparaître un maximum de susceptibilité, pour une température voisine de θ, un peu analogue à une transition graduelle vers l'antiferromagnétisme. De plus, on observe un petit moment ferromagnétique quand $T < \theta$.

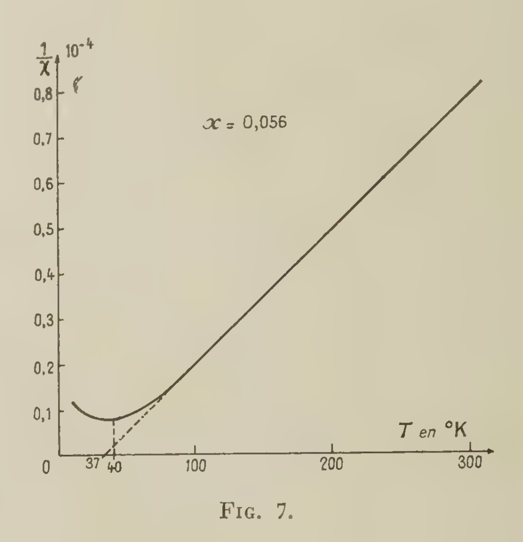


Fig. 7.

A basse température, ($T \ll \theta$) on observe un déplacement de fréquences de résonance électronique très semblable aux effets observés dans la résonance antiferromagnétique. De plus les mesures de résonance nucléaire sur le cuivre [2] dans un alliage très dilué (0,03 % de Mn) donnent un élargissement très important de la raie d'absorption, sans déplacement observable de position.

L'ensemble de ces résultats indique l'existence de couplages à longue distance entre atomes de manganèse, susceptibles de provoquer à basse température un « ordre » magnétique des atomes de manganèse.

2.2. Modèle d'interaction. — a) *Interaction entre deux impuretés.* — Soit un état lié virtuel avec découplage correspondant à une charge d'écran $2Z$. Si l'on suppose que le potentiel dépendant du spin est négligeable à l'extérieur de la sphère atomique, on peut calculer la variation de charge déplacée à l'extérieur de la sphère, par l'atome d'impureté pour chaque direction de spin.

La partie radiale de la fonction d'onde d'un électron d'énergie $E = k^2/2$ est :

$$R_l(r) = A_l \, [\cos \eta_l^{\uparrow} \, j_l(kr) - \sin \eta_l^{\uparrow} \, n_l(kr)]$$

pour une direction de spin (j_l et n_l sont les fonctions de Bessel sphériques).

([5]) Une méthode de détermination de la forme des états liés virtuels est la mesure des chaleurs spécifiques électroniques des alliages. La chaleur spécifique électronique est proportionnelle à la densité des états du niveau de Fermi $n(E_F)$. La matrice ayant la densité d'états $n_0(E)$, si x est la concentration en impuretés et $Z(E)$ la charge d'écran des électrons d'énergie inférieure à E, on a :

$$n(E_F) = n_0(E_F) + x \frac{dZ(E_F)}{dE}.$$

La chaleur spécifique électronique doit croître linéairement avec la concentration. Cet effet doit être important car dZ/dE est grand. On peut alors déduire des mesures de chaleur spécifique, la valeur de dZ/dE au niveau de Fermi et si l'on suppose que les déphasages η_l pour $l \neq 2$ varient peu, la forme de l'état lié virtuel *d* au voisinage du niveau de Fermi.

Actuellement, une seule mesure est connue sur **Cu** Ni [28]. Elle donne pour dZ/dE la valeur 0,7 eV^{-1} alors que la forme simple parabolique étudiée au § 1.2 *c* donne 0,8 eV^{-1} en prenant $W = 2,5$ eV et $Z_2(E_F) = 9$.

La densité de charge déplacée est alors :

$$\Delta\rho^{\uparrow}(r) = \frac{1}{2\pi^2}\sum_{\rho}(2l+1)\int_0^{k_F} k^2 [\sin^2 \eta_l^{\uparrow}(n_l^2 - j_l^2) - \sin 2\eta_l^{\uparrow} j_l n_l] \, dk.$$

Pour un état lié virtuel d totalement découplé, $\eta_l^{\downarrow} = 0$ pour tout l, $\eta_l^{\uparrow} = 0$ pour $l \neq 2$. Alors $\Delta\rho^{\downarrow} = 0$ et $\Delta\rho^{\uparrow}$ représente la différence des densités des électrons de spins opposés $\Delta\rho$:

$$\Delta\rho(r) = \frac{5}{2\pi^2}\int_0^{k_F} k^2 [\sin^2 \eta_2^{\uparrow}(n_2^2 - j_2^2) - \sin 2\eta_2^{\uparrow} j_2 n_2] \, dk.$$

Pour r grand, on retrouve la formule donnée précédemment [20] :

$$\Delta\rho(r) = \frac{5}{2\pi^2 r^2}\int_0^{k_F} \sin \eta_2^{\uparrow}(k) \sin [2kR + \eta_2^{\uparrow}(k)] \, dk.$$

En prenant $2Z = 5$, et en supposant que $\eta_2^{\uparrow}(k)$ est linéaire en fonction de k sur un intervalle de largeur k_1, (*fig.* 8) on trouve pour $\Delta\rho(r)$:

$$\Delta\rho(r) = \frac{5}{4\pi r^3}\frac{\sin k_1 r \cos 2k_0 r}{k_1 r + \pi}$$

k_0 étant le vecteur d'onde moyen de l'état lié virtuel, k_1 sa largeur en k (*fig.* 8) (6). C'est une

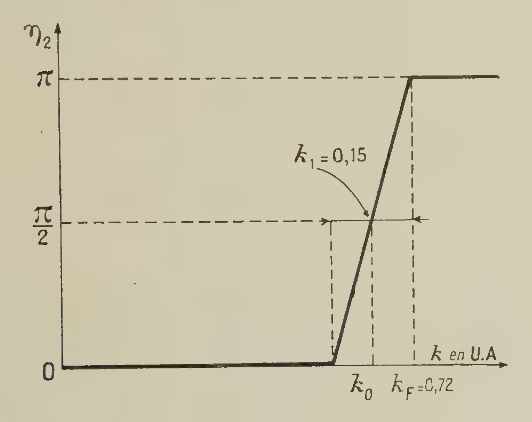


Fig. 8.

fonction oscillante, décroissant assez rapidement avec une période de l'ordre des dimensions interatomiques, ne dépendant pratiquement que de la largeur de l'état lié virtuel. Dans le cas réel, on aurait une fonction plus compliquée, mais de comportement analogue.

Si deux atomes 1 et 2 sont placés à la distance R, ils peuvent diffuser parallèlement ou antiparallèlement les électrons de la bande de conductibilité. Si ΔF est l'énergie d'échange entre un électron de la couche incomplète de spin total **S** et un électron de spin **s**, dans l'atome libre, l'énergie d'échange $s - d$ dans le métal sera du même ordre. La différence d'énergie entre les configurations où les atomes ont leurs spins parallèles ou antiparallèles est alors :

$$\Delta\varepsilon = 2\Delta\rho(r)\, v_A \, \Delta F$$

où v_A est le volume atomique.

En assimilant les états liés virtuels des atomes 1 et 2 à des couches atomiques de spin $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$ (7), l'interaction entre les atomes peut être mise sous la forme classique :

$$J_{12}\, \mathbf{S}_1 . \mathbf{S}_2 \quad \text{avec} \quad J_{12} = \frac{\Delta\rho(r)\, v_A \, \Delta F}{2S\left(S + \frac{1}{2}\right)}.$$

b) *Discussion du modèle d'interaction.* — La question est de savoir quel est l'ordre de grandeur de l'interaction proposée, en particulier par rapport à l'interaction indirecte entre spins atomiques, par l'intermédiaire des électrons de conduction (du type Zener) [21].

Cette dernière interaction donne lieu à un couplage du type $J'_{12}\, \mathbf{S}_1 . \mathbf{S}_2$ avec

$$J'_{12} = \frac{9\pi}{8}\frac{A^2}{E_F}\frac{2k_F r \cos 2k_F r - \sin 2k_F r}{(2k_F r)^4}$$

E_F est le niveau de Fermi.

A la constante de couplage de l'interaction $s - d$

$$A = \frac{\Delta F}{S + \frac{1}{2}}.$$

r la distance entre les atomes 1 et 2.

On voit facilement que pour les distances qui nous intéressent (de 0 à 30 Å distance moyenne entre proche voisins magnétiques pour une concentration de l'ordre de 0,1 %), le couplage J_{12} par état lié virtuel est supérieur par un facteur de l'ordre de 5 à 15 à l'interaction J'_{12} par couplage $s - d$. Il a de plus l'avantage de traiter les électrons de conduction sans supposer faible leur interaction avec l'impureté magnétique.

D'autre part, l'interaction d'échange entre électrons s a été négligée. Les variations de densités d'électrons des deux directions de spins s'étendent sur tout le cristal. Mais on sait [22] que l'intervention de l'énergie d'échange a pour effet de stabiliser les différences de densités. Elle renforce donc un peu le couplage J_{12}.

Remarque. — Le déplacement de Knight dans les alliages **Cu** Mn.

L'élargissement de la raie de résonance nucléaire du cuivre a été expliqué par un couplage du type $K_{12}\, \mathbf{I}_1\, \mathbf{S}_2$ [23], entre le spin nucléaire $\mathbf{I}_1$ du noyau Cu et le spin atomique $\mathbf{S}_2$ d'un atome Mn, K_{12} est proportionnel à la variation de densité électronique des deux directions de spins

(6) Dans la suite de l'exposé, les applications numériques sont faites en prenant $2Z = 5$ et la forme d'état lié virtuel d donnée par la figure 8 avec $k_1 = 0{,}15$ correspondant à un état lié virtuel de largeur 2 eV.

(7) En fait un état lié virtuel ne correspond pas à un spin bien défini, mais les résultats qualitatifs seront peu modifiés par cette hypothèse.

($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) donc à A dans le cas du couplage Zener *s-d*. Mais les élargissements observés correspondent à une valeur de A dans K_{12} au moins deux fois la valeur mesurée pour l'atome libre. Les variations de ($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) dues au niveau lié virtuel discutées plus haut doivent pouvoir mieux expliquer cet élargissement, mais aucun calcul numérique n'a été fait jusqu'ici.

2.3. Application a l'antiferromagnétique des alliages métal noble-métal de transition. — Seuls sont considérés ici les alliages *parfaitement désordonnés* (atomes répartis au hasard), de concentration x en atomes magnétiques. Deux atomes magnétiques i et j interagissent par un couplage du type Heisenberg $J_{ij}\, \mathbf{S}_i . \mathbf{S}_j$, J_{ij} étant une fonction oscillante de la distance séparant les atomes i et j. L'état de plus basse énergie pour ces deux atomes peut être, soit parallèle, soit antiparallèle, suivant le signe de J_{ij}.

Pour un alliage de faible concentration, la distance moyenne entre atomes magnétiques est grande et J_{ij} a autant de probabilité d'être positif que négatif. Si on considère l'ensemble des atomes magnétiques, il y a autant d'atomes ayant leurs spins parallèles ou antiparallèles à une direction fixe de l'espace, la distribution des directions de spins étant fixée de telle sorte que l'énergie soit minima. On a ainsi une sorte d'antiferromagnétisme, où l'on distingue à l'état fondamental deux types d'atomes, sans avoir de surstructure magnétique : le désordre des spins est « gelé » à basse température.

L'état statistique de ce modèle est difficile car il faut traiter un phénomène d'ordre et désordre magnétiques sur un ensemble d'atomes qui ne sont pas équivalents. Deux méthodes sont utilisées : l'une s'applique aux hautes températures et permet de connaître la température de Curie paramagnétique ; l'autre étudie le phénomène d'antiferromagnétisme à basse température.

a) *Hautes températures.* — Avec un couplage du type $J_{ij}\, \mathbf{S}_i\, \mathbf{S}_j$, on obtient un développement en $1/T$ de la susceptibilité par atome par la méthode d'Opechovski [24]

$$\frac{1}{\chi} = \frac{3K}{4\mu^2\, S(S+1)} \left[T - y\frac{J}{2K} + y(1+y)\frac{L^2}{4K^2\, T} + \mathrm{O}\left(\frac{1}{T^2}\right)\right]$$

où μ est le magnéton de Bohr, T la température absolue, K la constante de Boltzmann, S le spin de l'atome magnétique,

$$y = \frac{4}{3} S(S+1) x$$

$$\begin{cases} J = \sum_{\mathrm{B}} J_{0\mathrm{B}} \\ L^2 = \sum_{\mathrm{B}} J_{0\mathrm{B}}^2 \end{cases}$$

les sommes sont étendues à tous les sites B du cristal. J_{OB} est l'intégrale d'échange entre deux atomes magnétiques situés aux sites O et B du cristal.

$J_{\mathrm{OB}} = \dfrac{A}{2S} \displaystyle\int \Delta\rho(r)\, \mathrm{d}v$ (l'intégrale est prise sur le volume atomique de l'atome B ; on suppose ici que la densité d'électrons d est uniforme dans ce volume).

J peut donc être calculé : $J = \dfrac{A}{2S} \displaystyle\int \Delta\rho(r)\, \mathrm{d}v$ (l'intégrale étant étendue à tout le volume extérieur à l'atome central O).

La température de Curie paramagnétique $\theta = y\dfrac{J}{2K}$ a alors la forme :

$$\theta = \frac{5}{6}\frac{S(S+1)}{K} A r_s^2 x$$

$$\int_0^{k_{\mathrm{F}}} k\, \mathrm{d}k \left[\sin^2 \eta_2^{\uparrow} (J_{5/2}^2 - J_{-5/2}^2 - J_{3/2}^3\, J_{7/2} + J_{-3/2}\, J_{-7/2}) - \sin 2\eta_2^{\uparrow} (J_{5/2}\ J_{5/2} + \frac{1}{2} J_{3/2}\, J_{-7/2} + \frac{1}{2} J_{-3/2}\, J_{7/2})\right]$$

(r_s est le rayon de la sphère atomique. Les fonctions J_n sont les fonctions de Bessel ordinaires prises avec l'argument kr_s). Le terme principal, dans l'intégrale est le terme en $\sin^2 \eta_2 \uparrow$ qui a un coefficient positif et variant lentement. Le second terme est le produit de $\sin 2\, \eta_2 \uparrow$ qui est une fonction à moyenne nulle par une fonction négative à faible variation. En prenant la forme d'état lié virtuel représenté sur la figure 8 pour $S = 5/2$, on peut conclure un ordre de grandeur de θ :

$$\theta \simeq 1\,000\, x \text{ en } {}^{\circ}\mathrm{K}$$

θ est donc positif, proportionnel à la concentration : expérimentalement, ceci est observé avec une constante de l'ordre de 900 [2].

Dans le développement de $1/\chi$ le troisième terme est positif, proportionnel à x : il diminue toujours la susceptibilité ; les écarts à la loi de susceptibilité de haute température $\chi = \dfrac{\text{constante}}{T - \theta}$ sont effectivement observés dans ce sens. Ce terme en $1/T$ est d'autant plus important pour une température relative T/θ donnée que la concentration est plus faible. Le développement de $1/\chi$ en série de $1/T$ est donc acceptable dans le domaine des hautes températures et des fortes concentrations.

b) *Basses températures.* — Il faut distinguer les alliages de fortes et de faibles concentrations. En effet, dans J, les termes les plus importants viennent des premiers voisins : en assimilant les douze premiers voisins de l'atome central à une couronne sphérique de même volume, on calcule aisément leur contribution qui est positive et représente la majeure partie de J. A basse température ($T < 100$ °K) on peut donc considérer que tous

les couples de premiers voisins ont leurs spins parallèles.

On peut représenter l'alliage par des groupes de 1, 2, 3 atomes interagissant par un couplage d'échange positif ou négatif. Il a été démontré [25] qu'il existe une concentration critique x_c au-dessous de laquelle les impuretés ne forment que des « amas » finis, et au-dessus de laquelle il existe des « amas » infinis (on appelle amas tout groupe d'atomes d'impuretés proches voisins). Pour un réseau cubique à faces centrées (comme le réseau de cuivre, ou de l'or) $x_c = 0{,}162$. Pour une *concentration supérieure* à x_c, l'interaction entre proches voisins étant positive et beaucoup plus grande que les autres interactions, on doit s'attendre à ce que les amas infinis donnent lieu au ferromagnétisme. C'est ce qui a été observé pour les alliages **Au** Mn désordonnés aux concentrations $x = 0{,}2$ et $x = 0{,}25$ en atomes de manganèse [26, [27].

A faible concentration, $x \ll x_c$ et basse température ($T < 100$ °K), on peut d'autre part schématiser l'alliage de la façon suivante :

$Nx(1 - xz)$ moments permanents μ_1 par unité de volume correspondant à un spin total.

$Nx^2 z/2$ moments permanents μ_2 par unité de volume correspondant à un spin $2S$.

N est le nombre d'atomes (magnétiques ou non) par unité de volume, $2z$ le nombre de voisins dans le réseau cristallin,

$$\mu_1 = 2S\mu \qquad \mu_2 = 4S\mu.$$

On ne tiendra pas compte des groupes de 3,4 atomes voisins entre eux, car on va montrer que même les groupes de 2 n'ont que peu d'importance si x est suffisamment petit.

Chacun des moments est soumis au champ magnétique appliqué H et à un champ moléculaire $H_M = +(M^+ - M^-)$ où M^+ et M^- sont les aimantations des moments parallèles et antiparallèles au champ *par unité de volume* et n un coefficient de champ moléculaire. Dans les alliages suffisamment dilués étudiés ici, on peut confondre l'alliage avec un milieu continu : alors n, qui est un coefficient moyen, est *indépendant de la concentration.* Si l'on appelle M_1^+, M_1^-, M_2^+, M_2^- les aimantations totales des moments μ_1 et μ_2 parallèles et antiparallèles au champ H par unité de volume, on a :

$$M^+ = M_1^+ + M_2^+$$

$$M^- = M_1^- + M_2^-$$

$$M_1^+ = \frac{Nx}{2}(1 - xz)\,\mu_1 B_S\left[\frac{\mu_1}{kT}(H + nM^+ - nM^-)\right]$$

$$M_1^- = \frac{Nx}{2}(1 - xz)\,\mu_1 B_S\left[\frac{\mu_1}{kT}(H + nM^- - nM^+)\right]$$

$$M_2^+ = \frac{Nx^2 z}{4}\,\mu_2 B_{2S}\left[\frac{\mu_2}{kT}(H + nM^+ - nM^-)\right]$$

$$M_2^- = \frac{Nx^2 z}{4}\,\mu_2 B_{2S}\left[\frac{\mu_2}{kT}(H + nM^- - nM^+)\right]$$

B_S et B_{2S} sont les fonctions de Brillouin.

Quand H est nul, M^+ et M^- sont nuls au-dessus d'une certaine température de Néel T_N définie par

$$kT_N = \frac{4}{3} Nnx\,\mu^2 S(S+1)\left[1 + \frac{S}{S+1}xz\right].$$

Le second terme de la parenthèse qui provient des groupes de deux atomes voisins vaut 0,20 pour $x = 0{,}05$ et peut être négligé. Ainsi, alors que le comportement à haute température est déterminé par l'interaction entre proches voisins et par les couples de voisins, ceux-ci ne jouent que peu de rôle à basse température.

La température T_N est alors proportionnelle à la concentration. Si l'on définit un nombre de « voisins effectifs » $2z'$ qui est le nombre de voisins qui créeraient le même champ moléculaire moyen, on a :

$$z'j(x) = 2n\,Nx\,\mu^2$$

où $j(x)$ est la valeur moyenne de $|J(r)|$, pour la distance moyenne entre voisins magnétiques à la concentration x (pour x petit)

$$j(x) = \frac{5A}{16\pi k_1 S}\;\frac{x}{ax^{-1/3} + \dfrac{\pi}{k_1}}$$

a est la distance interatomique dans le cuivre.

En prenant pour T_N, les valeurs expérimentales des températures pour lesquelles la susceptibilité est maxima, on trouve $2z' \simeq 7$ pour x entre 0,001 et 0,1 ce qui est une valeur raisonnable.

En réalité, en supposant que l'approximation du champ moléculaire est valable, le coefficient de champ moléculaire varie d'un atome à l'autre. Cela peut expliquer pourquoi le maximum de susceptibilité est très plat, sans température de Néel caractérisée, comme il est usuel dans les antiferromagnétiques ordonnés.

2.4. Conclusion. — Les interactions de résonance décrites dans la première partie conduisent à un couplage magnétique entre impuretés à grande distance nettement plus fort que les modèles proposés jusqu'ici. Dans le cas particulier de l'alliage cuivre-manganèse, on explique les fortes températures de Curie paramagnétiques θ, positives et proportionnelles à la concentration et les phénomènes d'ordre magnétique à basse température qui disparaissent à une température de Néel proportionnelle à la concentration. Les valeurs trouvées pour θ et T_N sont en accord approximatif avec l'expérience. L'étude théorique du modèle proposé n'est pas complète ; les résultats obtenus jusqu'ici semblent justifier son emploi.

Il serait intéressant de l'étendre à d'autres systèmes d'alliages pour lesquels les données expérimentales sont actuellement assez incomplètes.

Appendice

La variation de la largeur de l'état lié virtuel d avec son énergie moyenne peut être évaluée sur un modèle simple de potentiel. Les calculs ont été faits en prenant un puits de potentiel sphérique de rayon égal au rayon rs de la sphère atomique de la matrice et de profondeur variable. Les courbes de la figure 9 donnent les variations des déphasages en

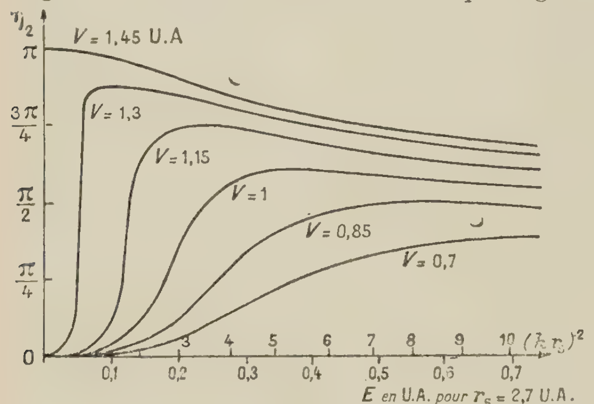


Fig. 9. — Déphasages d produits par un puits de potentiel.

fonction de $(kr_s)^2$. Tous les métaux de même valence ont dans cette échelle le même niveau de Fermi. On définit l'énergie moyenne E_0 de l'état lié virtuel comme la valeur de l'énergie pour laquelle la courbe présente un point d'inflexion. La largeur v est prise égale à l'intervalle d'énergie $(E'' - E')$ où E'' et E' sont donnés par

$$\eta_2(E') = \frac{1}{2}\eta_2(E_0) \text{ et } \eta_2(E'') = \frac{3}{2}\eta_2(E_0).$$

On voit alors que la largeur est proportionnelle à l'énergie moyenne E_0. Comme le montre le tableau suivant :

E_0 en eV	1,2	2,2	4,3	7,2	9
v en eV	0,35	1	2,3	4	5

Il y a lieu de remarquer sur la figure 9 que les valeurs maxima de η_2 s'écartent nettement de la valeur π quand l'énergie moyenne E_0 croît. Il n'en a pas été tenu compte dans l'exposé, mais cet effet doit diminuer la charge d'écran par les électrons d.

RÉFÉRENCES

[1] Owen (J.), Browne (M. E.), Knight (W. D.) et Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1501.
[2] Owen (J.), Browne (M. E.), Arp (V.) et Kip (A. F.) *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **2**, 85.
[3] Schmitt (R. N.) et Jacobs (I. S.), *J. Phys. Chem, Solids*, 1957, **3**, 324.
[4] Gerritsen (A. N.) et Linde (J. O.), *Physica*, 1951, **17**, 573.
[5] Gerritsen (A. N.) et Linde (J. O.), *Physica*, 1952, **18**, 877.
[6] De Fajet de Casteljau (P.) et Friedel (J.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 27.
[7] Friedel (J.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 1190.
[8] Huang (K.), *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 161.
[9] Foëx (G.) et Wucher J. C.), *C. R. A. S.*, 1954, **238**, 1283.
[10] Foëx (G.) et Wucher (J. C.), *J. Physique Rad.*, 1965, **17**, 454.
[11] Vogt (F.), *Appl. Sc. Research.*, 1954, B **4**, 1.
[12] Friedel (J.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 573.
[13] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1932, **3**, 160.
[14] Kronqvist (E.) et Giansoldati (A.), *Archiv Physik*, 1953, **7**, 343.
[15] Vogt (E.), *Z. Metal*, 1951, **42**, 155.
[16] Voft (E.) et Kruger, *Ann. Physik*, 1933, **18**, 755.
[17] Kaufmann (A. R.) et Starr (C.), *Phys. Rev.*, 1933, **63**, 445.
[18] Pugh (E.), *Technical Report*, 1956, **7** Carnegie Institute of Technology.
[19] Weil (L.), *Thèse*, Université de Strasbourg, Grenoble, 1941.
[20] Friedel (J.), *Nuovo Cimento*, 1958, **7**, 287.
[21] Yosida (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 893.
[22] Pines (D.), *Solid State Physics*, 1955, **1**, 368.
[23] Behringer (R. F.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, **2**, 209.
[24] Opechowski (W.), *Physica*, 1937, **4**, 181.
[25] Lafore (P.) et de Gennes (P. G.), Rapport S. P. M. n° 447 Centre Énergie Atomique, *J. Phys. Chem. Solids* (sous presse)
[26] Meyer (A), *C. R. A. S.*, 1956, **242**, 2315.
[27] Meyer (A.), *C. R. A. S.*, 1957, **244**, 2038.
[28] Keesom (W. H.) et Kurrelmeyer, *Physica*, 1940, **7**, 1003.

RECENT MAGNETIC STRUCTURE STUDIES BY NEUTRON DIFFRACTION (1)

By C. G. SHULL,
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U. S. A.

Résumé. — L'auteur expose les résultats de plusieurs études sur les structures magnétiques réalisées récemment par les méthodes de diffraction de neutrons. Il signale une étude par Hamilton de la transition de Fe_3O_4 à basse température et des expériences de Roth sur la structure magnétique mal connue des mono-oxydes des éléments de transition. L'auteur décrit les travaux récents utilisant la technique des faisceaux de neutrons polarisés et présente des données sur la diffraction du fer et du nickel.

Abstract. — A review is presented of several magnetic structure studies performed recently by neutron diffraction methods. These include a study of the low temperature transition in Fe_3O_4 by Hamilton and experiments by Roth on the magnetic structure ambiguities of the transition element monoxides. Recent studies using polarized neutron beam techniques are described and data presented on the ferromagnetic scattering by iron and nickel.

In the eight years that have passed since the neutron diffraction technique was first utilized in determining magnetic structures, much information of value in understanding magnetic phenomena has been obtained by these methods. These studies have fallen into three categories : (1) intraatomic, (2) interatomic and (3) macroscopic magnetic phenomena. Information obtained in the first classification by neutron scattering include the determination of the magnitude and quality of an atom's magnetization i.e., its magnetic moment value and the spatial and anguler momentum characteristics of this moment as represented in the form factor for neutron scattering. Within the second classification are to be included the knowledge gained from studies of magnetic crystallography in which the interatomic coupling of atomic moments are demonstrated to be of a wide degree of complexity. Lastly, the correlations that exist between the magnetic and the crystalline axes and studies of the macroscopic domain structure of a magnetic material are of aid in understanding bulk phenomena.

In spite of the limitations that exist on the availability of neutron sources, a sizeable number of experimental groups are engaged in such research studies and the research literature is being increased by three or four dozen experimental reports annually along with an equal number of theoretical investigations. At the present time in the United States, three centers of magnetic investigation by neutron methods are flourishing, namely at the Oak Ridge, Brookhaven and Argonne National Laboratories. It is, of course, to be recognized that in many cases this centralization is dictated by practical problems and that the basic roots of a number of research groups reside at other research institutes or laboratories. Dr. Koehler will be describing in his talk at this Conference, some of the recent activities of the Oak Ridge group and I propose to discuss a few very recent and representative investigations accomplished elsewhere. In selecting illustrations I have been guided primarily by my own familiarity with the various problems, with no implication whatsoever that these represent the most critical or important investigations. The last few years have seen very considerable advances in experimental technique and, if anything, the present illustrations, as well as those of Dr. Koehler emphasize this aspect.

Low temperature ionic ordering in magnetite. — Magnetite (Fe_3O_4) has been known to be of the inverted spinel structure and the relative orientation of its Fe^{++} and Fe^{+++} ions has served as a classic example of Néel's theory of ferrimagnetism. Of the two Fe^{+++} molecular ions one is to be found at the tetrahedral sites (surrounded in tetrahedral coordination by oxygen ions) and the other is located, along with the Fe^{++} ion, at the octahedral positions. At room temperature the distribution of the Fe^{++} and Fe^{+++} ions among the octahedral sites is considered to be characterized by dynamic disorder, a fact which accounts for the rather high electrical conductivity. At low temperatures below 119 °K however, the conductivity decreases greatly and Verwey and colleagues [1] have proposed that an ionic ordering within the octahedral sites takes place.

This low temperature ionic ordering has been looked for recently by Hamilton [2] utilizing very refined neutron diffraction techniques and the

(1) The preparation of this report and some of the research studies described herein have been supported by the United States Air Force Office of Scientific Research.

Verwey picture has been completely substaniated. An early neutron diffraction study [3] of Fe_3O_4 was confined to polycrystalline specimen examination and, although the Néel room temperature ferrimagnetic structure was shown to be correct, it was demonstrated that the polycrystalline scattering data was not sensitive to the presence of the Verwey low temperature ordering scheme. In figure 1 is shown the difference between the two

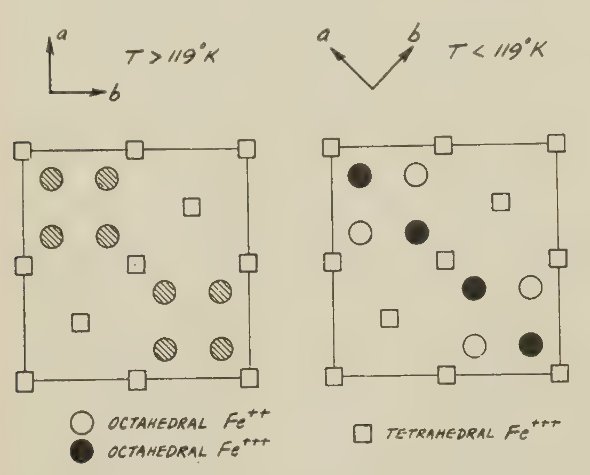


Fig. 1. — Projections on the base plane of ionic positions in Fe_3O_4 at high and low temperature.

structures illustrated as ionic projections upon the base plane, that is, perpendicular to the *c* axis. In the high temperature phase, which is cubic, there is no distinction between the *a*, *b*, and *c* axes but the Verwey structure can be envisaged as an orthorhombic structure with a unique *c* axis perpendicular to the plane of projection in figure 1.

Hamilton's study was performed on single crystals (both synthetic and natural) which were cooled through the ordering temperature in the presence of a large magnetic field directed along one of the cubic axes. Earlier measurements [4] on magnetization, electrical properties and unit cell distortion had demonstrated that this was necessary to insure a unique *c* axis in the low temperature structure although the development of a unique *c* axis can still result in a twinned crystal in which the *a* and *b* orthorhombic axes are undefined. A completely untwinned crystal can be obtained however if the field on cooling is applied [5] at a favorable angle to the unique *c* axis.

Single crystal reflectivities were measured by Hamilton for both twinned and untwinned crystals with very elegant and convincing corrections being applied to the observations for the extinction effects necessarily present. The interpretation of these neutron intensities showed without question that the Verwey structure was correct. Of critical significance in the interpretation is the appearence of an (002) reflection which should be completely absent for the disordered high temperature structure and which should be proportional to the difference between the Fe^{+++} and Fe^{++} magnetic scattering amplitudes in the ordered structure. Numerically this difference is not great so that the intensity is not large. Figure (2) shows a typical

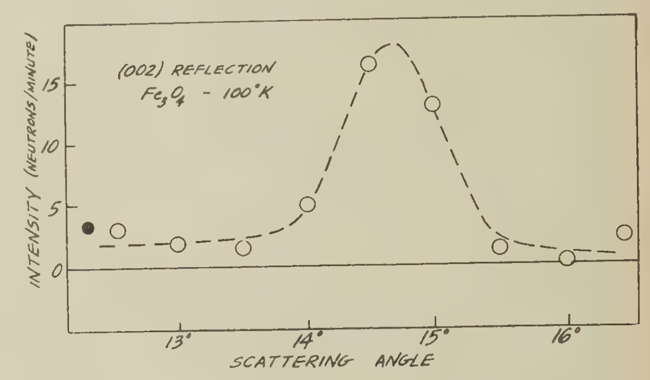


Fig. 2. — Neutron intensity in the (002) reflection of Fe_3O_4 at low temperature (Hamilton).

curve obtained by Hamilton for the (002) reflection by pulling the magnetic axis away from the unique *c* axis with a magnetic field applied to the scattering crystal. This is necessary since even with a finite magnetic structure factor for (002) the intensity of scattering will be zero for moments aligned along the easy direction, the *c* axis.

Besides confirming the basic high temperature Néel structure and establishing the ionic positional parameters for this crystal with great accuracy, Hamilton's study has thus shown the correctness of the Verwey low temperature model and has demonstrated that :

(*a*) the octahedral ferric ions lie in rows parallel to the orthorhombic *a* axis ;

(*b*) the octahedral ferrous ions lie in rows parallel to the *b* axis ;

(*c*) the magnetic moments of all ions are parallel or antiparallel to the *c* axis ;

(*d*) the *a* axis is longer than the *b* axis.

Magnetic structures of monoxides of the transition metals. — Among the earliest of the antiferromagnetic structures to be investigated by neutron scattering methods were those of the simple oxides of the transition metals. MnO, NiO, FeO and CoO. All of these oxides exhibit Néel magnetic ordering transitions at temperatures ranging from 120 °K for MnO to 640 °K for NiO. The early investigations [9] were carried out on polycrystalline specimens and the diffraction patterns were interpreted as indicating (*a*) that the magnetic unit cell was twice enlarged (in a linear dimension) over the chemical unit cell and (*b*) that the magnetic structure consisted of ferromagnetic sheets of alternating spin orientation, with some

differences from one oxide to another of the absolute orientation of the spin axis relative to the ferromagnetic sheet. Associated with the Néel ordering is to be found a crystallographic distortion and precision x-ray investigations have shown that in MnO and NiO the structure becomes rhombohedral with $\alpha > 60°$, FeO rhombohedral with $\alpha < 60°$ and CoO tetragonal with $(c/a) < 1$. These distortions were not easily correlated with the suggested magnetic structures and Li proposed [7] an alternative magnetic structure which would account not only for the polycrystalline neutron intensities but would also show consistency with the structural distortions assuming that the latter arises from anisotropy magnetostriction rather than exchange-striction effects. These structural ambiguities have been recently investigated by Roth [8] in a comprehensive series of neutron diffraction studies on both single crystal and polycrystalline specimens and the following will summarize briefly some of these results.

(A) Polycrystalline data. — Comparison between the originally proposed ferromagnetic sheet model and the alternative Li model is shown in Figure (3). As Li has demonstrated, the polycrystalline neutron intensities to be expected for his structural model, (B) in the figure, are independent of the spin axis assignment and moreover are identical to those given by model (A) when the unique spin direction is along the [100] pseudocubic direction as originally proposed. Thus polycrystalline scattering data cannot serve to distinguish between these two alternatives. To be sure, if a single crystal, single domain specimen were to be studied then differences could be obtained and one would be favored over the other. Roth has been able to show however that his recent polycrystalline scattering data [9] are not in agreement with either model (B) or model A [100], in which the spins are along the [100] direction. Table 1 summarizes the intensities found by Roth at 4.2 °K for MnO along with the expected intensities for the above two models and for a model A (111) which is found in agreement with observation. In the acceptable model A (111), the alternating ferromagnetic sheet structure is retained but the spin axis is now positioned within the ferromagnetic sheet rather than along the cube axis. The polycrystalline intensities are rather insensitive to the assigned direction within the (111) sheet and it has not been possible to unambiguously assign the spin axis direction. Recent studies on the NaCl-type phase of MnS by Corliss, Elliott and Hastings [10] have shown a similar type of ordering and magnetic axis alignment.

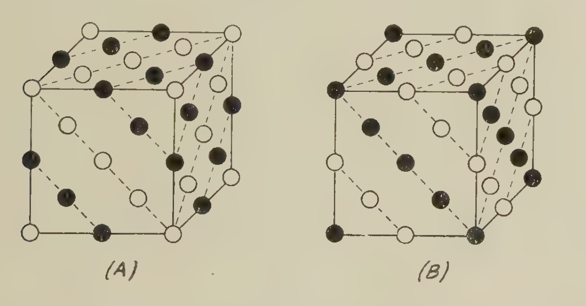


Fig. 3. — Alternative magnetic structures proposed for MnO and other transition-metal oxides. The full and open circles represent magnetic ions of opposite spin orientation.

TABLE I

Observed and calculated polycrystalline MnO magnetic intensities

	Observed	A[100]	(B)	A[111]
(111)	1 002	673	673	1 009
(113)	258	331	331	256
(331)	110	105	105	113
(333) (115)	88	56	56	75

Completely similar results were obtained for NiO and the magnetic structure is considered to be the same as for MnO, namely the ferromagnetic sheet model with spin axis within the (111) sheets. For FeO however, the absence of the (111) magnetic intensity requires a model A [111] in which the spin axis is normal to the ferromagnetic sheets, agreeing with the earlier neutron interpretation.

Similar studies on CoO by Roth showed that models (B), A [100] and A (111) were all in disagreement with the neutron scattering data. The best agreement was obtained by using model A but tipping the spin axis about 11° from the [100] direction, along an odd direction $[\overline{1}\overline{1}7]$. This conclusion agrees with that of Nagamiya and Motizuki [11] who have extended the Kanamori treatment and who suggest that the spin axis may be tipped as much as 10° from the [100] direction.

In all of the above polycrystalline specimen analysis, Roth has assumed the existence of a single magnetic axis for all four of the interpenetrating sublattices that make up the unit cell. Roth considers the possibility of multispin-axis models and shows that it is necessary to have single crystal, single domain specimens in order to determine the magnetic structure without ambiguity.

(B) Single crystal observations on NiO. — Roth has complemented his polycrystalline specimen studies with observations taken on single crystals of NiO. Optical examination on thin sheets of crystal with faces parallel to (110) performed after annealing at 1 500 °C showed the

presence of untwinned regions and Roth examined the neutron scattering from such regions. Magnetic intensity was observed from four of the eight (111) reflections whereas intensity should have been observable from only two (111) reflections if the spin axis were unique within the (111) plane of a single antiferromagnetic domain. This suggested either (*a*) the presence of a multidomain structure in spite of the absence of optically detectable domains or (*b*) the presence of a multi spin-axis structure within a single domain. Unfortunately three dimensional single crystal data are not available to remove this ambiguity. The present data do, however, eliminate certain of the multi-spin-axis models and demonstrate that the antiferromagnetic spin arrangement in NiO does not have three-fold symmetry.

Magnetic scattering by iron and nickel. — The metallic elements forming the 3*d*-transition group have served as the classic examples of ferromagnetism and a great volume of literature is available describing and interpreting their magnetic properties. They have served as attractive subjects for neutron scattering studies during the last five years and a number of reports have appeared on the neutron scattering, elastic and inelastic as well as coherent and incoherent, at various temperatures with varying conditions of magnetization. These studies have concentrated mostly on metallic iron in both polycrystalline and single crystal form with only slight attention being paid to metallic nickel scattering. For both of these cases, the magnetic scattering effects are unfortunately rather small, particularly so for the case of nickel, and this has placed limitations upon the quantitative significance of the scattering results. For example in iron, the magnetic scattering contribution to the dominant Bragg reflection is only 8 per cent of the nuclear scattering, only 0.7 per cent for nickel, and severe problems arise in interpreting this to the accuracy desired.

It has been recognized for sometime that the employment of polarized neutron radiation, rather than the generally-used unpolarized radiation, would enhance materially the magnetic scattering and permit quantitative measurements to a much higher degree of accuracy. Accordingly a program of exploiting the use of polarized radiation in the study of magnetic scattering effects [12] was undertaken at the Brookhaven National Laboratory and the following will describe the results obtained on nickel and iron. It has been possible by these new methods to determine the absolute magnetic scattering to much higher accuracy than has been previously available and the results when combined with the recent X-ray findings of Weiss and DeMarco [13] permit interesting conclusions.

In the recent studies, a conventional neutron diffraction spectrometer was modified to incorporate the production and use of polarized monochromatic radiation. This was done by the substitution of a polarizing ferromagnetic crystal for the usual monochromating crystal with suitable provision for controlling the beam polarization in the experiment under study. In this technique the polarizing crystal must be magnetized to as near saturation as is practicable and the resulting neutron polarization is directed along the axis of this magnetizing field. Single crystals of both Fe_3O_4 and Co-Fe alloy (92 atomic per cent Co) were utilized as polarizing crystals and it was ascertained that their polarizing efficiencies approached 99 per cent for either case. It was found very desirable to be able to reverse the neutron polarization without altering the magnetic field distribution within the spectrometer and this was performed by the nuclear resonance technique with a radio-frequency field matched in frequency to the Larmor precession of the neutron spin.

In the iron and nickel studies, the polarized neutron beam was scattered by single crystal pillars of the metal placed in a magnetic field of about 8 000 oersteds. This magnetizing field on the crystal specimen was oriented parallel to the polarizing field with the result that the neutron, throughout its trajectory, always experienced a magnetic field along a common direction. This was necessary to avoid neutron depolarization effects. Various crystal reflections were then studied as a function of the relative orientations of the neutron polarization and the crystal magnetization. For the two cases where these are parallel and antiparallel, the intensity in the Bragg reflection becomes

$$I_{++} = c(b + p)^2$$
$$I_{+-} = c(b - p)^2$$

with b and p being the nuclear and magnetic scattering amplitudes and c a proportionality constant. Large intensity changes are found in this fashion (up to ratios of 3.6 to 1 in the iron case) and these can be interpreted to furnish the magnetic scattering amplitude. It is necessary to allow for extinction effects in the crystal scattering or to examine the crystals under extinction-free conditions. Both procedures were used in practice with control over the degree of extinction being exercised through its dependence upon the mosaic structure, crystal thickness and neutron wavelength.

Figure 4 shows the magnetic scattering amplitudes observed for various iron reflections plotted as a function of the Bragg angle θ. In the forward direction (zero scattering angle) the magnetic scattering amplitude should be directly related to the magnetization and this value is shown along the ordinate axis. Also shown on the graph are theore-

tical form factor values for iron as calculated by Wood and Pratt [14] which are here normalized to the expected scattering at zero angle. The two

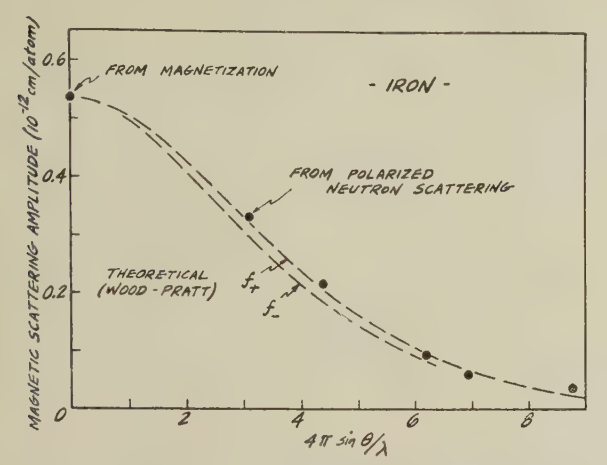


Fig. 4. — Magnetic scattering amplitudes observed in iron by polarized neutron methods as compared with theoretical form factor values.

theoretical curves correspond to the two groups of electrons of opposite spin orientation in the *3d* shell and illustrate the effect of intra-atomic exchange effects. The agreement between experiment and theory is satisfactory, particularly when compared with the calculations for the positive spin group of electrons. This is interesting in light of the recent x-ray findings of Weiss and DeMarco [13] which indicate that the 3d shell in iron contains electrons of only one spin orientation.

Equivalent magnetic scattering amplitudes for nickel were obtained and these are graphed in Figure 5 along with the amplitude at zero scattering angle expected from the magnetization. Also shown is a theoretical curve for a Hartree-Fock calculation of Cu^+ since this ion possesses the same number of outer electrons as does nickel. For this case the experimental observations are definitely at variance with the calculated values and this is considered to result from the intra-atomic exchange effect introduced by Wood and Pratt. In the Weiss and DeMarco X-ray experiments on nickel, the absolute X-ray intensities showed the full compliment of electrons present in the *3d* shell namely 9.7 ± 0.3 and hence the magnetic spin density must arise from electrons of both spin states. Since there are present presumably five electrons of positive spin and 4.4 of negative spin to give the observed magnetization and since the neutron scattering depends upon the difference in spin density, the present neutron observations could be accounted for by having only a slight difference in the wave functions for the two electron groups of opposite spin orientation. A calculation of the form factor difference for the two spin states which would account for the experimental observations shows that this needs to be only about one third of that calculated by Wood and Pratt for the iron case and illustrated in Figure 4. This implies that the mean radius of the negative spin wave function Ψ_- is about 4 per cent larger than that of Ψ_+ in the *3d* shell of nickel.

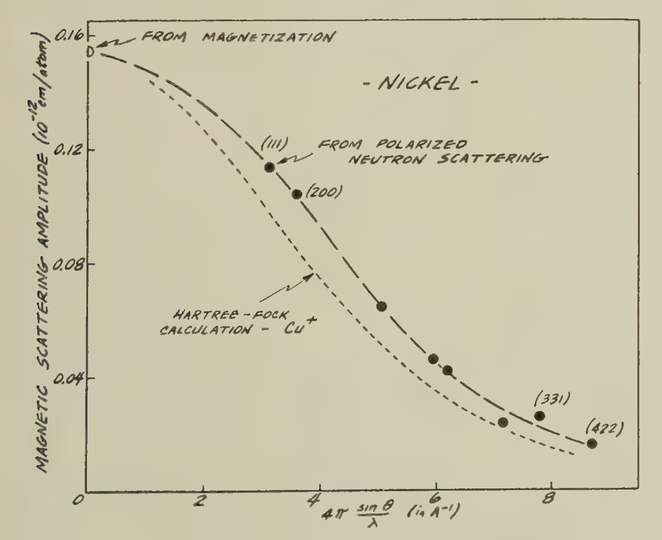


Fig. 5. — Magnetic scattering amplitudes observed in nickel by polarized neutron methods as compared with theoretical form factor values.

Thus the availability of more accurate neutron scattering data for these elements obtainable by newly developed polarized neutron methods has confirmed the existence of a very subtle intra-atomic exchange effect acting upon the *3d* electrons in nickel. It is of interest that the magnetic scattering amplitudes shown for the outer reflections in Figure 5 are by far the smallest that have been measured to date and illustrate the great sensitivity of the polarized beam technique.

Acknowledgements. — I am indebted to Drs. W. C. Hamilton and W. L. Roth and others among my colleagues for permission to utilize these results before their formal publication.

REFERENCES

[1] Verwey (E. J. W.) and Haayman (P. W.), *Physica*, 1941, **8**, 979. Verwey, Haayman and Romeijn, *J. Chem. Physics*, 1947, **15**, 181.
[2] Hamilton (W. C.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1050.
[3] Shull, Wollan and Koehler, *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 912.
[4] See Bickford (L. R.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 75
[5] Calhoun (B. A.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1577.
[6] Shull, Strausser and Wollan, *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 333.
[7] Li (Y. Y.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 627.
[8] Roth (W. L.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1333 and *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 772.
[9] Roth's new polycrystalline scattering data represent a considerable improvement over the original data

in that higher resolution was employed and the observations were carried to much lower temperatures (4.2 °K) than was originally obtained (ca 70 °K).

[10] Corliss, Elliott and Hastings, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 924.

[11] Nagamiya (T.) and Motizuki (K.), *Rev. Mod. Physics*, 1958, **30**, 89.

[12] The development of a practical technique in the use of polarized neutron beams was undertaken by R. Nathans, A. W. McReynolds and the present author with later association by T. Riste, G. Shirane and A. Andresen.

[13] Weiss (R. J.) and DeMarco (J. J.), *Rev. Mod. Physics*, 1958, **30**, 59.

[14] Wood (J. H.) and Pratt (G. W.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 995.

DISCUSSION

Mr. Bozorth. — Do neutron diffraction experiments show independently that the structure proposed by Verwey is truly orthorhombic, as proposed by Bickford.

Mr. Shull. — Hamilton's neutron diffraction data on Fe_3O_4 at low temperature do not show directly that the low temperature phase is strictly orthorhombic. The X-ray data show this convincingly, however.

Mr. Bacon (Comment). — Although the single-crystal intensity measurements of NiO do not give non-ambiguous information about the orientation of the magnetic moments (since the single crystals are not single domains). They do offer a means of giving the form factor of Ni^{2+} much more accurately than with powders. This can be done by measuring the series of magnetic reflexions 111, 333, 555, ... as has been done by T. Sabine at Harwell. The f-curve is obtained without making any assumption about moment directions. We have therefore a possibility of comparing the form factor of Ni^{2+} in antiferromagnetic NiO with the very accurate measurements in metallic nickel which have been obtained from Prof. Shull's polarized beam measurements.

Mr. Shull. — It would be very interesting if accurate form factor data were obtained for both Ni^{++} ions and for metallic nickel.

Mr. Dabbs. — I think it should be emphasized to the congress that the *same* technique which permits the study with polarized neutrons of magnetic scattering amplitudes, using sums and differences between these and nuclear scattering *amplitudes* (e.g. in Fe_3O_4) is perhaps the most important of the methods of procuring polarized neutrons.

Mr. Shull. — Fe_3O_4 is a very good material for this purpose, but more recently an alloy 8Fe and 92Co was found to give very high polarization with higher intensity and other advantages. Polarization values up to 99 percent are rather easily obtained.

Mr. Pratt. — The neutron diffraction results discussed by Prof. Shull seem to support the theoretical description in which electrons of different spin are discussed on an entirely separate basis from the Hartree-Fock standpoint. One has an independant experimental source of support by measuring hyperfine splittings. In the Mn^{++} ion one has a net spin of 5/2. Thus the 1*s*, 2*s*, etc. inner electrons with opposite spins will have different exchange interactions with the d-electrons. This results in separate charge densities for inner electrons with the same n and l quantum numbers. Consequently the magnetic field at the nucleus is not self-cancelling as it would be in the ordinary picture of closed shells. This generalized method has been able to fit the observed hyperfine splitting of Mn^{++} rather satisfactorily. Therefore, both the neutron diffraction results and the hyperfine results tend to confirm the picture in which electrons of different spin are treated independently.

M. Guiot-Guillain. — La diffraction des neutrons a-t-elle été essayée sur l'oxyde Fe_2O_3 rhomboédrique (Fe_2O_3-α) ou sur les ferrites de terres rares $FeMO_3$ (structure pérovskite déformée orthorhombique, par exemple $FeGdO_3$) dont les propriétés magnétiques sont assez analogues a celles de Fe_2O_3-α ? Cet oxyde présente on le sait un faible ferromagnétisme qui n'a pas encore été expliqué de façon satisfaisante.

Mr. Shull. — There have been some recent polarized neutron scattering studies on α-Fe_2O_3 but these have not given particular information on the origin of the weak parasitic ferromagnetism found in this substance.

M. Bertaut. — Les différences entre les densités de charge et de spin, sont-elles réellement significatives ? Les deux densités sont obtenues par une transformation de Fourier. Pour les comparer, l'information que l'on possède devrait être équivalente, c'est-à-dire les sphères dans l'espace réciproque devraient avoir le même rayon.

Il me semble que l'on dispose dans le cas de réflexions magnétiques de moins d'informations (rayon de la sphère réciproque plus petit). A-t-on corrigé les résultats de « l'effet de sommation finie » ? Cet effet peut déplacer les maxima des courbes.

Mr. Shull. — The magnetic or spin density form factor is very definitely higher than the charge density form factor over the observable angular range and this can imply only that the spin density is compressed relative to the charge density. Certainly the termination effects in the Fourier inversion of the form factors are important and these will affect the precision of the calculated density curves.

CRITICAL SCATTERING OF NEUTRONS FROM CoO (1)

By A. W. MC REYNOLDS (2) and T. RISTE (3),
Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., U. S. A.

Résumé. — La distribution angulaire des neutrons diffusés par CoO immédiatement au-dessus de la température de Néel est observée et analysée dans l'approximation élastique, donnant la fonction de corrélation pour la direction des spins dans chaque sous-réseau. Les raies observées sont comparées avec celles calculées dans l'approximation du champ moléculaire.

Abstract. — The angular distribution of neutrons scattered from CoO just above the Néel temperature is observed and analyzed in the elastic approximation. It gives the correlation function for the direction of spins within each magnetic sublattice. The peaks observed are compared with those calculated from molecular field theory.

I. **Introduction.** — The critical magnetic scattering of neutrons from ferromagnetic substances has been the subject of several experimental and theoretical studies [1]. The phenomenon was explained by Van Hove as arising from the fluctuations of the magnetization near the Curie point. For the critical magnetic scattering of neutrons these fluctuations play the same role as do the density fluctuations in gases and liquids for the critical scattering of light and X-rays. Although no theory existed for the case of antiferromagnetic substances at the time when this work was taken up, we expected that the phenomenon would also appear in these substances near the Néel temperature. Earlier experiments by Shull et. al. [2] had also shown that residual magnetic order existed in antiferromagnetic substances above the Néel temperature. Since this work was first reported [3] theoretical treatments of the subject by de Gennes [4] and by Elliott and Marshall [5] have appeared and we will here also give a comparison with theory.

II. **Theory.** — In the case of ferromagnetics Van Hove has introduced the time and space dependent correlation function for spin directions $\gamma(r, t) = < \mathbf{S}_0(0)\, \mathbf{S}_r(t) >$. The magnetic neutron scattering cross section can be expressed as the Fourier transform of this function. For temperatures close to T_c all the scattering becomes elastic and it is sufficient to use the static approximation where one neglects the time dependence. The scattering formulae may readily be extended to the case of antiferromagnetic crystals. As for the ferromagnetic case we get the formula :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2}{3}\left(1{,}91\,\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \quad |F(\mathbf{k})|^2 \quad \sum_r < \mathbf{S}_0\,\mathbf{S}_r > e^{i\mathbf{kr}} \quad (1)$$

e and m are the electron charge and mass respectively, c the velocity of light, $F(\mathbf{k})$ the magnetic form factor and $\mathbf{k}$ the scattering vector. Because of the staggered spin arrangement the correlation function is now an oscillating function whose absolute value represents the correlation for the spins within each magnetic sublattice. The general features of the scattering have been discussed in the molecular field approximation by de Gennes. He introduces the wavelength dependent susceptibility $\chi(\mathbf{k})$ which describes the response to a weak external field of constant direction but of sinusoïdal amplitude with wave vector $\boldsymbol{k}$. It is related to the spin correlations by

$$\frac{\chi(\mathbf{k})}{\chi_1} = \frac{1}{S(S+1)} \sum_r < \mathbf{S}_0\,\mathbf{S}_r > e^{i\mathbf{kr}} \quad (2)$$

χ_1 being the paramagnetic susceptibility. What de Gennes does is to calculate $\chi(\mathbf{k})$ in the molecular field approximation. Crystals with MnO structure have eight magnetic sublattices and he finds the expansion

$$\frac{\chi_1}{\chi(\mathbf{k})} = 1 + \frac{\Delta - T_N}{T} s_1(\mathbf{k}) + \frac{T_N}{T} s_2(\mathbf{k}) \quad (3)$$

where T_N and Δ are the Néel and the paramagnetic Curie temperatures respectively. The functions $s(\boldsymbol{k})$ depend upon the crystals and scattering geometry. If

$$\Delta \leqslant 5\, T_N \quad (4)$$

the $\chi_1/\chi(\mathbf{k})$ has a minimum for $\mathbf{k} = \boldsymbol{\tau}_s$ where $\boldsymbol{\tau}_s$ is a reciprocal lattice vector corresponding to a superlattice reflection. According to (1) and (2) this

(1) Work performed under the auspices of the U. S. Atomic Energy Commission.
(2) Present address : General Atomic-of Division General Dynamics, San Diego, California, U. S. A.
(3) On leave from J. E. N. E. R., Lillestrom, Norway, now back there.

means that the scattering will be concentrated around τ_B. The criterion (4) is the same as that arrived at by Anderson [6] for the stability of the same spin arrangement below T_N.

III. **Experiment.** — 1 Å neutrons were reflected from the (111) planes (4) of a single crystal of CoO.

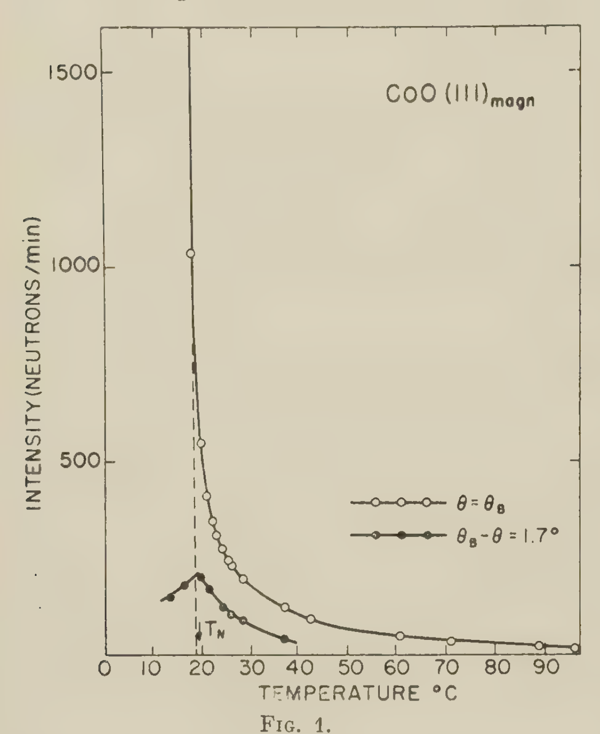


Fig. 1.

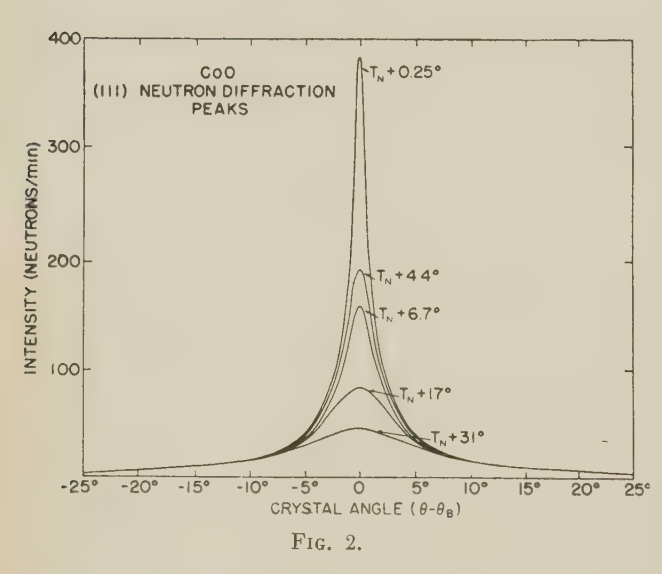


Fig. 2.

A plutonium filter was used to remove the 0,5 Å neutrons reflected into the same angle by the (222) planes. The crystal temperature could be varied by a combined dry ice cooling and an electric heating system. The temperature uncertainty due to gradients and drifting was estimated to be 0 2°.

The upper curve in figure 1 shows the temperature variation of the intensity in the (111) peak. The steep part of the curve extrapolates to zero at 19 °C which agrees favourably with the tabulated values of the Néel temperature. The intensity which remains at higher temperatures has a wider angular distribution than the sharp Bragg peaks. When rotating the crystal 1,7° alway from the Bragg setting we obtain the lower curve which shows the characteristic behaviour of critical scattering. This component belongs to the diffuse peak of critical scattering. For $T < T_N$ the diffuse peak is superimposed on the narrow Bragg peaks and remains in isolation for $T > T_N$. If we keep the counter fixed and rotate the crystal through the Bragg position we obtain the curves in figure 2 for different temperatures.

IV. **Discussion.** — The sharpening of the peaks as $T \to T_N$ displayed by figure 2 means that the region of coherence or the range of the spin correlations increases. More quantitative information can be obtained by Fourier inversion of the scattering data. Formula (1) tells that this will give the correlation function. If we assume that the crystal has a radial distribution of atoms with no directional effects in the spin correlations we get the curves on figure 3. The spin correlation is here

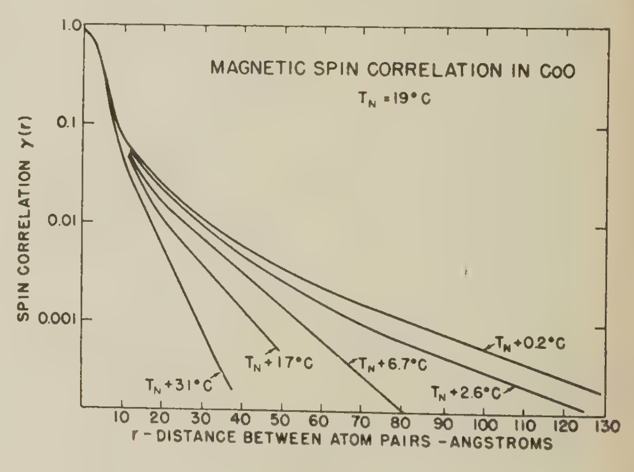


Fig. 3.

defined by $[S(S+1)]^{-1} < \mathbf{S}_0 \, \mathbf{S}_r >$ and should be equal to one for $r = 0$. When our value is lower it means that we have not been able to isolate the whole critical intensity from the background. It is seen from the figure that the short range correlations are practically unchanged over a temperature interval of 30° whereas the long range part changes drastically. This behaviour is reflected strongly in the curves of figure 2 since the number

(4) The indices refer to the magnetic unit cell which has twice the linear dimension of the chemical unit cell.

of atoms which contributes to the scattering increases as the third power of the correlation range. At $T_N + 31^o$ the range is short enough that we can synthetize the peak by means of (1) using the real crystal structure. This is done in figure 4. Taking only the correlation between

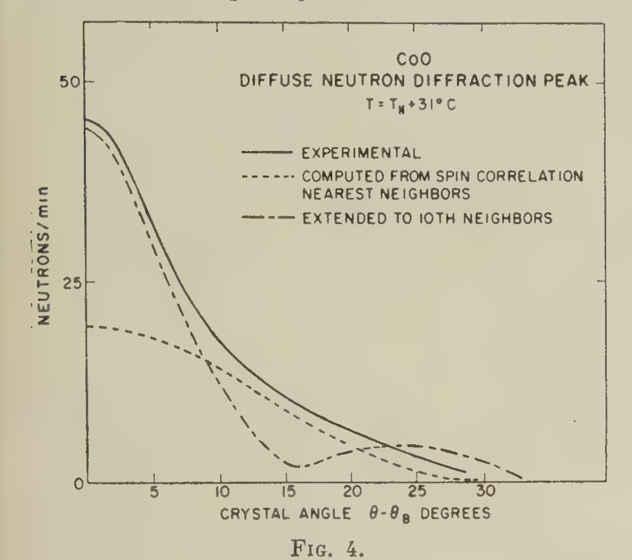


FIG. 4.

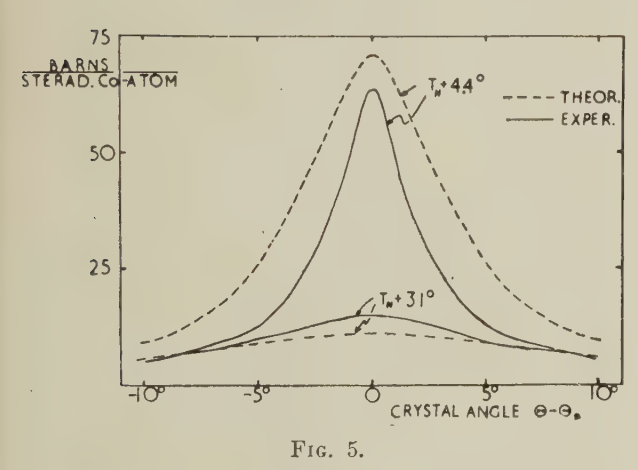


FIG. 5.

nearest neighbours into account gives too broad a peak, reasonable agreement is obtained by extending the calculation to the shell of 10th nearest neighbours. In the calculations the correlation was given the value 60 % between nearest neighbours and decreasing to 10 % between 5th n.n. and 4 % between 10th n.n.

If we apply the formulae (1) to (3) we can see to what extent the molecular field calculations reproduce the scattering data. This is shown in figure 5. Some of the discrepancy could be due to the fact that we have assumed that all the scattering is elastic. The values of Δ reported [7], [8] differ, the effect of Δ on our theoretical curves is however very small.

Elliott and Marshall [5] have carried out a Bethe-Peierls type calculation of the problem. They consider only the case of two sublattices however, and no comparison with their results is given here.

Our data give the conclusive result that correlation effects exist in antiferromagnetic substances for $T > T_N$. The correlations are fairly well described by molecular field theory.

V. **Acknowledgements.** — The authors are indebted to P. G. de Gennes, D. T. Keating and G. H. Vineyard for valuable suggestions. We are also indebted to Mrs. Betty Weneser and the Brookhaven Computing Centre for performing the numerical calculations and to Dr. E. J. Scott of the Naval Ordnance Laboratory for supplying the crystal. One of us (T. R.) wants to express his gratitude to the Brookhaven National Laboratory for the hospitality during his stay and to the Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research for the grant of a fellowship.

REFERENCES

[1] For references, see e.g. LOWDE (R. D.), *Rev. Mod. Physics*, 1958, **30**, 69.
[2] SHULL (C. G.), STRAUSER (W. A.) and WOLLAN (E. O.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 333.
[3] MCREYNOLDS (A. W.) and RISTE (T.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 15th March, 1956.
[4] DE GENNES (P. G.), to be published.
[5] ELLIOTT (R. J.) and MARSHALL (W.), *Rev. Mod. Physics*, 1958, **30**, 75.
[6] ANDERSON (P. W.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 705.
[7] HENRY LA BLANCHETAIS (C.), *J. Physique Rad.*, 1951 **12**, 767.
[8] SINGER (R. J.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 929.

ÉTUDE PAR DIFFUSION DES NEUTRONS DE LA CINÉTIQUE DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DANS LE FER AU VOISINAGE DU POINT DE CURIE

Par MAGDA ERICSON et BERNARD JACROT,
Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise), France.

Résumé. — On étudie par diffusion des neutrons la cinétique des fluctuations d'aimantation dans le fer au voisinage du point de Curie. Les résultats confirment la validité de l'application du modèle de Heisenberg au fer.

Abstract. — We have worked out, by neutron scattering, the dynamics of the fluctuations of magnetization in iron near the Curie Point. Results support the validity of the Heisenberg model in iron.

On sait qu'à la température du point de Curie et dans son voisinage il apparaît à l'intérieur d'une substance ferromagnétique de très fortes fluctuations d'aimantation [1]. Les neutrons sont sensibles à ces fluctuations qui sont responsables d'une forte anomalie de diffusion [2]. Van Hove [3], puis Elliott [4] et de Gennes [5] ont proposé une forme explicite de la fonction de corrélation caractérisant ces fluctuations. L'étude par la diffusion des neutrons de la partie spatiale de cette fonction a déjà donné lieu à divers travaux [6]. Nous avons ici étudié l'évolution dans le temps de cette fonction de corrélation, c'est-à-dire la cinétique des fluctuations.

On peut traiter l'évolution dans le temps des fluctuations d'aimantation à l'aide d'une équation de diffusion

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \Lambda \nabla^2 \mathbf{M}$$

où Λ est un coefficient de diffusion que nous déterminerons expérimentalement.

La section efficace différentielle $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}E$ donnant le nombre de neutrons diffusés par unité d'intervalle d'énergie a la forme

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}E} = \frac{C}{K_1^2 + K^2} \frac{\Lambda K^2}{\Lambda^2 K^4 + \omega^2}$$

où C est une constante, ω le changement d'énergie des neutrons, $\mathbf{K}$ le changement de quantité de mouvement des neutrons et K_1 le paramètre d'ordre à courte distance qui intervient dans la partie spatiale de la fonction de corrélation.

Nous avons étudié la forme spectrale des neutrons diffusés à un angle de 4° en fonction de la température d'un échantillon de fer. Le fer est du fer armco d'une épaisseur de 3,5 mm. Il reçoit un faisceau de neutrons approximativement monochromatiques d'une longueur d'onde de 4,5 Å (énergie correspondante $3 \cdot 10^{-3}$ eV). Ces neutrons sont obtenus à partir des neutrons issus d'un canal de pile par un sélecteur mécanique [7]. La forme de la raie diffusée est mesurée par une méthode de temps de vol.

L'analyse est faite de la façon suivante : on commence par déterminer K_1 à partir de l'intensité totale du spectre diffusé. En première approximation cette intensité ne dépend pas du paramètre d'inélasticité Λ, qui a pour effet de déformer la raie spectrale sans en changer l'aire. L'aire expérimentale est donc très sensiblement égale à ce qu'elle serait dans l'approximation élastique où $\Lambda = 0$. Ceci donne une détermination de K_1. La correction à apporter pour tenir compte de l'inélasticité ne dépasse pas 2 %. Connaissant ce paramètre d'espace, on étudie la déformation du spectre en fonction de Λ. Cette étude conduit à de longs calculs, chaque longueur d'onde du spectre diffusé recevant une contribution de toutes les longueurs d'onde présentes dans le spectre incident. Les calculs ont été faits à l'aide d'une machine électronique. On cherche ensuite quelle est la valeur de Λ qui annule l'aire comprise entre la courbe expérimentale et les courbes calculées ; cette aire

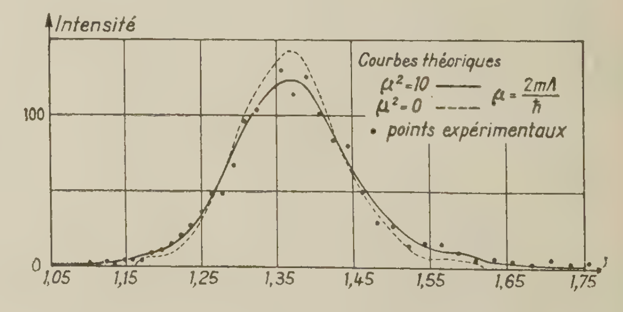


FIG. 1. — Vecteur d'onde des neutrons diffusés.

est composée de trois parties, une partie centrale et des ailes dont on ajoute les valeurs absolues ; leur somme algébrique est nulle d'après la façon dont nous avons déterminé K_1.

Ce travail a été effectué pour deux températures au-dessus du point de Curie (826° et 792 °C) et une température en dessous de T_c (756 °C). Les valeurs obtenues pour le paramètre K_1 sont en bon accord avec celles précédemment déterminées par nous.

La figure 1 montre pour la température de 826° l'accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée pour la valeur $2m\Lambda/\hbar = 3{,}1$. On montre à titre de comparaison le spectre que l'on obtiendrait si la diffusion était élastique.

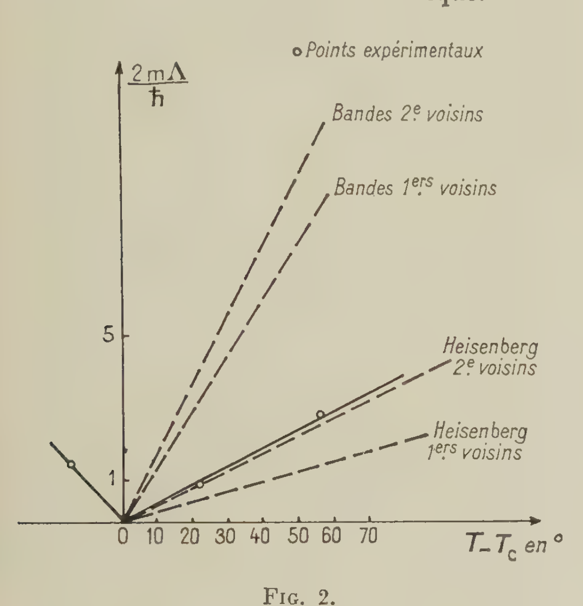


Fig. 2.

Dans cette analyse on a toujours supposé que la diffusion était élastique au point de Curie. Cette hypothèse permet d'obtenir sélectivement le paramètre de relaxation par interaction magnétique entre les spins. C'est ce paramètre qui a été calculé par de Gennes [5] dans deux modèles : un modèle de Heisenberg et un modèle de bandes. On a porté sur la figure 2 les résultats des calculs. Pour chaque modèle on obtient des résultats un peu différents suivant que l'on prend comme voisins magnétiques dans le fer les premiers ou les deuxièmes voisins. On voit que les valeurs expérimentales sont en assez bon accord avec les estimations faites dans le modèle de Heisenberg.

Une détermination du paramètre Λ à un angle de diffusion plus grand que celui utilisé dans les expériences précédentes permet d'étudier la validité de l'utilisation d'une équation de diffusion pour traiter l'évolution dans le temps des fluctuations d'aimantation.

RÉFÉRENCES

[1] Néel, *J. Physique Rad.*, 1932, **3**, 160.
[2] Palevsky et Hugues, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 202. Squires, *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 248.
[3] Van Hove, *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1374.
[4] Elliott et Marshall, *Rev. Mod. Physics* (sous presse).
[5] de Gennes, *Thèse*, Paris, 1957.
[6] Gersch, Shull et Wilkinson, *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 525. Lowde, *Rev. Mod. Physics* (sous presse). Galula, Jacrot et Mangin, Colloque Pierre Weiss de magnétisme, Strasbourg, juillet 1957.
[7] Gobert et Jacrot, *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 51 A.

DISCUSSION

Mr. Wolhfarth. — It is pointed out that neutron diffraction measurements like this should not be used, without due care to give information about the applicability or otherwise of the " band approach " ; this thought underlies the communication of Edwards and myself.

Mr. Kittel. — In this era characterized by the realization of the limitations and problems of the band approach, one should realize that it is difficult to account for the high values of the electronic heat capacity of the transition elements and alloys on other than a band picture. In some instances, however, the band involved in the heat capacity may be the 4*sp* band ; Marshall has suggested that the R. V. Weiss model may require this for iron.

M. Néel. — Depuis vingt-cinq ans où l'hypothèse a été initialement proposée [1] c'est la première fois que des faits expérimentaux viennent confirmer que ce sont les seconds voisins plutôt que les premiers qui sont efficaces dans le fer. Est-ce que M. de Gennes peut dire si la théorie de la diffusion des neutrons est suffisamment assurée pour que les résultats puissent être considérés comme vraiment significatifs ?

M. de Gennes. — Le calcul du coefficient de diffusion qui vient d'être cité résulte d'approximations très grossières. Il ne peut fournir, par comparaison avec la valeur expérimentale, qu'une indication qualitative sur la portée des forces d'échange. La question pourrait être tranchée plus directement par des mesures de corrélations spatiales au-dessus du point de Curie.

[1] Néel L.), *Ann. Physique*, 1936, **5**, 232.

SINGLE CRYSTAL NEUTRON DIFFRACTION STUDIES OF ANTIFERROMAGNETS AT LOW TEMPERATURES IN APPLIED MAGNETIC FIELDS

By W. C. KOEHLER, M. K. WILKINSON, J. W. CABLE and E. O. WOLLAN,
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U. S. A.

Résumé. — Les propriétés magnétiques de divers cristaux formés de couches hexagonales superposées ont été étudiées par les méthodes de la diffraction neutronique aux basses températures jusqu'à 1,35 °K, et avec des champs magnétiques jusqu'à 16,3 kOe appliqués aux échantillons. D'une part la structure antiferromagnétique de $MnBr_2$ (T_N = 2,16 °K) et les propriétés des domaines qui s'y rapportent, d'autre part l'effet du champ appliqué sur la structure antiferromagnétique de $FeCl_2$ (T_N = 23 °K) sont décrits en détail pour illustrer les techniques utilisées. Les résultats pour les bromures, et les chlorures de Mn, de Fe, et de Co, sont brièvement résumés.

Abstract. — The magnetic properties of a number of hexagonal layer-type compounds have been investigated by single crystal neutron diffraction methods at temperatures down to 1.35 °K and with magnetic fields up to 16.3 kOe applied to the sample. The antiferromagnetic structure of $MnBr_2$ (T_N = 2.16 °K) and its related domain transformation properties, and the effect of an applied magnetic field on the antiferromagnetic structure of $FeCl_2$ (T_N = 23 °K) are described in some detail as illustrations of the techniques. Results for the anhydrous dibromides and dichlorides of Mn, Fe, and Co are summarized briefly.

In the last few years a number of low transition temperature antiferromagnetic materials has been under investigation at the Oak Ridge National Laboratory. Among these are the chlorides, and bromides of Mn, Fe and Co, and more recently MnI_2.

The anhydrous dibromides, and also MnI_2, crystallize in the hexagonal CdI_2 structure, the anhydrous dichlorides in the rhombohedral $CdBr_2$ structure. These structures are both layer type structures in which the metal atoms are arranged on hexagonal nets, and these nets are separated by two intervening nets of halogen atoms. The difference in the two cases arises from the different sequence of stacking of the MX_2 aggregates.

For most of the compounds listed above, thermal and/or magnetic measurements have been made, and low temperature anomalies, suggestive of magnetic ordering transitions have been observed, at temperatures ranging from about 25 °K to 1.81 °K. Representative measurements are given in the second column of Table I.

In each case neutron diffraction measurements with polycrystalline samples have revealed the existence of an antiferromagnetic ordering transition at, or near, the temperature of the anomaly.

For the compounds of Fe and Co the powder diffraction data led to simple layer type antiferromagnetic structures in which the ions in a given metal layer are coupled ferromagnetically, and adjacent layers have moments with opposite orientation. From these data also the moment directions were approximately established ; in the Fe compounds the moments are perpendicular, or nearly so, to the plane of the hexagonal layer, and for the Co compounds, the moments are parallel or approximately so, to the layers. In addition, small angle scattering measurements at temperatures near the Néel temperatures for $FeCl_2$ and $CoCl_2$ have established that the ferromagnetic interaction between ions within a layer is much stronger than the antiferromagnetic interaction between ions in adjacent layers.

For the compounds of Mn, however, the powder data were either ambiguous or uninterpretable. To carry the investigations further a single crystal goniometer suitable for operation in the pumped liquid helium temperature range was developed and used in conjunction with an improved version of the magnet-diffractometer which has already been described [1].

The goniometer, which is described in detail elsewhere [2], consists essentially of a circular gear, to which the crystal is attached, which is immersed in the liquid helium bath. This gear, and hence the crystal can be rotated about a horizontal axis by means of a second gear which is attached by a thin wall tube to a knob at the top of the cryostat. The whole assembly can be rotated about a vertical axis, the torque being transmitted by a second thin wall tube concentric with the horizontal axis drive and attached at the top of the cryostat to a scale with a worm drive. The shafts for transmitting the motions pass through o-ring seals at the top of the cryostat so that the pressure above the liquid helium can be reduced by means of a suitable pump. With this equipment temperatures down to 1.35 °K are routinely achieved.

Single crystals of $MnBr_2$ and $MnCl_2$ were studied first and subsequently a number of single crystals

of the higher transition temperature materials were reinvestigated to check the conclusions reached from the powder data and to investigate in detail the behavior of these substances in applied magnetic fields. A selection from the experimental results for $MnBr_2$ and for $FeCl_2$ is given below and the structural results are summarized in the last columns of Table I.

TABLE I

	T_N Magnetic or thermal measurements		Neutron diffraction measurements		Magnetic structure type	Domain effects
$MnCl_2$	1.96 °K	1.81 °K [a]	1.96 °K	1.81 °K	complex I, complex II	complex
$MnBr_2$	2.16 °K [b]		2.16 °K		complex III	complex
MnI_2			3.48 °K		complex IV	complex
$FeCl_2$	23 °K [c]		25 °K		layer type $\mu \parallel c$	not observed
$FeBr_2$	11 °K [d]		~15 °K		layer type $\mu \parallel c$	not observed
$CoCl_2$	25 °K [e]		25 °K		layer type $\mu \perp c$	simple
$CoBr_2$	19 °K [f]		18 °K		layer type $\mu \perp c$	simple

a) Stout (J. W.), Private communication.
b) Murray (R. B.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1071.
c) Bizette (H.), Terrier (C.) and Tsaï (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 895.
d) Bizette (H.), Terrier (C.) and Tsaï (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 507.
e) Bizette (H.), Terrier (C.) and Tsaï (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1295.
f) Bizette (H.), Terrier (C.) and Tsai (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 251.

1. Magnetic structure and magnet domain structure of $MnBr_2$. — The single crystal data obtained for $MnBr_2$ in the absence of applied fields did indeed resolve some of the indexing ambiguities which had been present in the powder data and several groups of reflections could be identified. One group in particular, indexed as $(h0l)$ on the hexagonal chemical cell, was observed to occur with three fold symmetry about the c-axis, that is, every 120° about the horizontal or β axis of rotation and with approximately equal intensity in the three positions. Attempts to fit the observed spacing values, interplanar angles, and symmetry with any structural model led to failure, the most difficult datum to reconcile being the symmetry.

It was then observed that if a relatively weak magnetic field were applied along the scattering vector for one of the reflections, the (101), say, that particular reflection increased in intensity by nearly a factor of three. This is illustrated in figure 1. It was also observed that after the field had been turned off, most of this increase in intensity was retained, and that simultaneously the intensities of the other two reflections had been reduced nearly to zero.

The interpretation of these observations is indicated in the sketches inserted in the figure. In zero field there are antiferromagnetic domains more or less equally well developed along three equivalent crystal directions. When a magnetic field is applied parallel to one of these directions, that domain growth direction is preferred over the other two, and retains its preference after the field has been removed. It is therefore possible, with this compound, to prepare a single domain single crystal by means of an external field, and to leave the domain structure locked-in after the field is turned

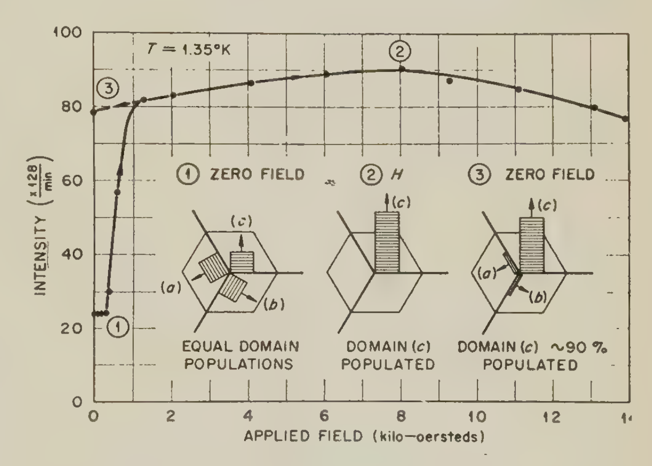


Fig. 1. — Field dependence of (101) magnetic reflection from $MnBr_2$ domain transformations are indicated schematically.

off. This fact, when recognized, simplified the interpretation of the data, and the magnetic structure for $MnBr_2$ which is shown in figure 2 was deduced.

The orthorhombic unit cell which has been chosen has $a = a_0$, $b = 2\sqrt{3}a_0$ and $c = 4c_0$ where a_0 and c_0 are the hexagonal chemical cell dimensions. In the figure only two layers of metals atoms are shown hence only one-half of the magnetic unit cell is depicted. The moment direction, as shown in the figure is parallel to the short

edge of the cell which corresponds to one of the three equivalent hexagonal directions. In the lower half of figure 2 is shown the disposition of the bromine ions relative to the manganese ions, and this suggests a possible coupling mechanism.

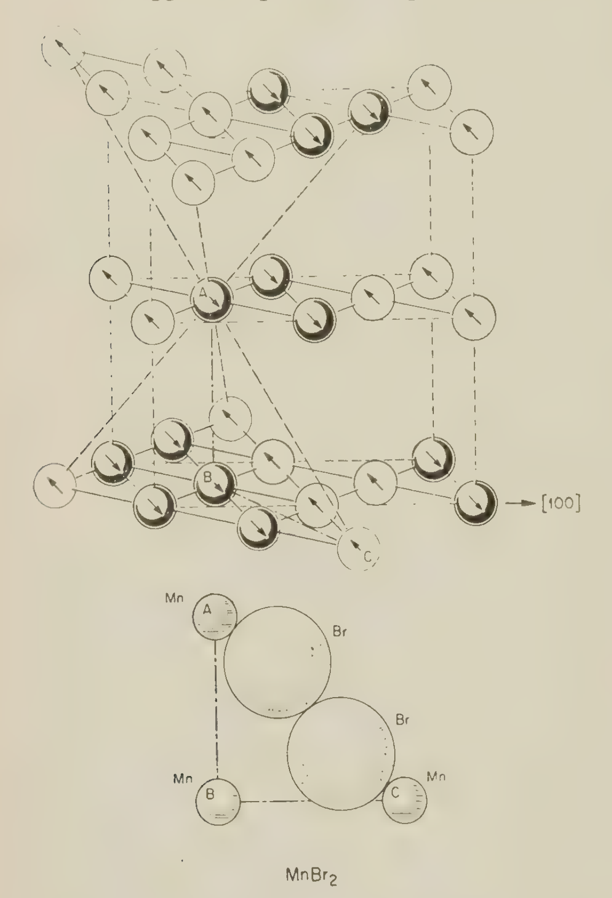


Fig. 2. — Magnetic structure of $MnBr_2$. Upper half of figure shows half of the orthorhombic antiferromagnetic unit cell. The radial lines indicate antiferromagnetic coupling along lines of bromine atoms as shown in the lower part of the figure.

Each Mn ion, such as that labeled A, has neighbors in adjacent layers which are separated by an almost linear configuration of the intervening bromine ions. These, and there are six of them, are indicated by the dashed lines in the upper part of the figure. In five of the six cases the moments so separated are antiparallel, and in only one case they are parallel.

The structure may be envisaged as consisting of sheets of like spin parallel to (011) planes and arranged in the sequence + + — —. Two such sheets are indicated by the shaded circles in the figure.

Returning now to the observations shown in figure 1, it will first be noted that in each of the three domains present in the absence of magnetic fields the moment direction is parallel to the hexagonal layers, but the directions in different domains make angles of 120° with respect to each other. When the field is applied as at (*c*), the moments in (*a*) and (*b*) tend to reorient themselves perpendicular to the direction of the applied field. It must be emphasized however that a simple change in angle of all the spin directions is not sufficient to carry out the transformation. There must be in addition a rearrangement of the spin configuration. These domain structures are thus different from those usually associated with the term in that they involve a direction of growth, or of propagation of the configuration instead of a simple change in moment orientation. This type of domain has been termed a structure domain.

The interpretations which have been given in these sketches have been quantitatively substantiated from intensity measurements and also by a series of experiments on the domain transformation properties.

For example, if one prepares the crystal in a state as indicated in insert (3) of figure 1, one may then test the effect of a field of say, four kilooersteds, applied in various directions in the basal plane. It is found that configuration c is retained until the direction of application of the field moves past one of the corners of the hexagon shown, at which point a different domain is preferred, and it is always that domain which is preferred which has its moment direction most nearly normal to the direction of the applied field.

One may also test the efficiency of the field in producing domain transformation as a function of the angle it makes with the c-axis. Results of such experiments are summarized in figure 3

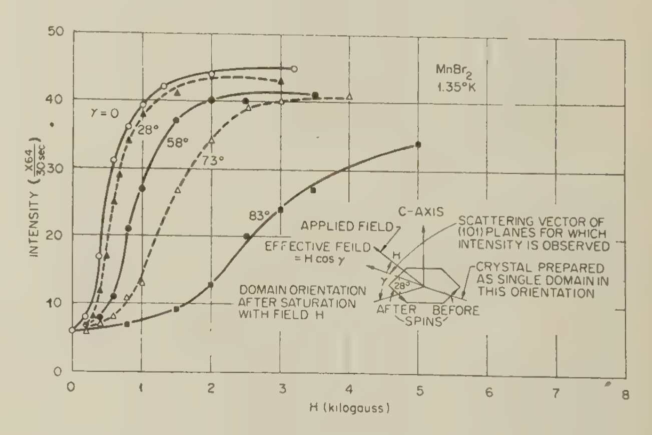


Fig. 3. — Curves showing effect of magnetic field as a function of the angle of inclination with the hexagonal layers.
Field effective in flipping domains $H_{eff} = H \cos \gamma$.

where it may be seen that the field is most effective when it is applied in the basal plane. The effective field H_{eff} is quantitatively found to be equal to $H \cos \gamma$ where γ, measures the direction of the

field with respect to the basal plane and H is the magnitude of the applied field.

2. **Effects of magnetic field on the magnetic structure of $FeCl_2$.** — In a magnetic material such as $FeCl_2$ where the axis of antiferromagnetism is parallel to a unique crystalline axis, effects on the diffracted neutron intensities due to domain formation would not be anticipated nor were they observed. Indeed no increase in the intensity of any of the antiferromagnetic reflections was observed with applied field. This behavior is illustrated for low field values in figure 4. The effects displayed in the figure for high field values are associated with the onset of a net magnetization in the crystal in the presence of strong fields. This effect has been previously observed by Starr, Bitter and Kaufman [3], and by Bizette, Terrier and Tsaï [4].

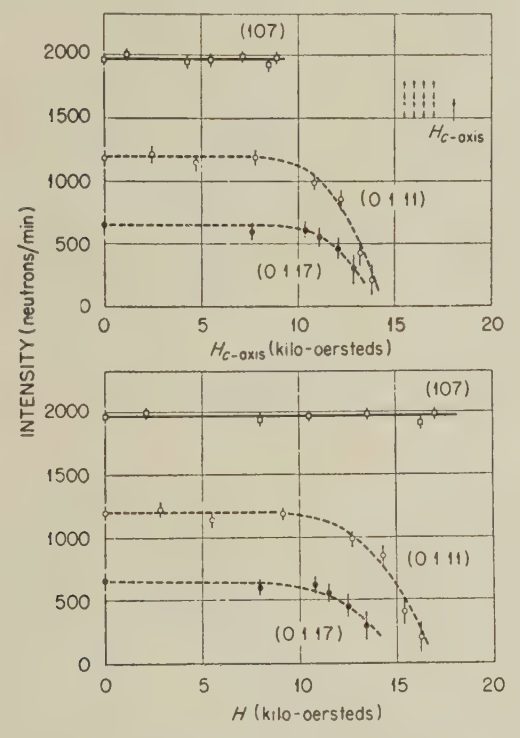


Fig. 4. — Field dependence of magnetic reflections from $FeCl_2$. Lower half of figure shows intensity as a function of applied field : upper half shows intensity as a function of the component of H parallel to the c-axis.

In the lower part of the figure are represented the data obtained for three antiferromagnetic reflections taken with the field applied parallel or nearly parallel to the scattering vectors of the reflecting planes. The top part of the figure shows the same data plotted against the component of the magnetic field which is parallel to the unique axis of the crystal. These results confirm the single crystal susceptibility measurements [4] which showed that external fields applied in this direction produced large magnetizations at relatively low field values.

Néel [5] has suggested two possible mechanisms for the parallel alignment of the ionic magnetic moments when a magnetic field is applied along the axis of antiferromagnetism. In one case small fields first flip the axis of antiferromagnetism perpendicular to the field after which the moments are rotated into the field direction when the field is increased. Alternatively it is suggested that the moments which are antiparallel to the field flip over into the field direction when the field exceeds a certain critical value. If the first mechanism were operative in $FeCl_2$, strong antiferromagnetic reflections of the $(00l)$ type would be observed at the first indication of a net ferromagnetization. The position corresponding to the (003) antiferromagnetic reflection was carefully scanned as the magnetic field was applied parallel to the c-axis and no intensity was observed for fields up to 17 kilooersteds. It is therefore indicated that the parallel alignment of the moments in $FeCl_2$ is produced by the reversal in direction of those magnetic moments which are antiparallel to the direction of the applied field.

REFERENCES

[1] Wollan (E. O.) and Koehler (W. C.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 545.
[2] Wollan (E. O.), Koehler (W. C.) and Wilkinson (M. K.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 638.
[3] Starr, Bitter and Kaufman, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 977,
[4] Bizette, Terrier and Tsaï, *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 895.
[5] Néel L.), Report to the 10th Solway Congress.

DISCUSSION

Mr. Van Vleck. — Can the absolute values of the magnetic moments of the cations be deduced from your measurements on neutron diffraction ?

Mr. Koehler. — Yes. Moment values of $4.2 \pm 0.4\ \mu_B$ and $3.15 \pm 0.3\ \mu_B$ for Fe^{+2} and Co^{+2} in $FeCl_2$ and $CoCl_2$ have been obtained from both single crystal and powder data. The uncertainties are still somewhat large, however, and we hope to get more accurate values in the near future.

Mr. Jacobs. — Were there not some results by Bizette and coworkers that gave considerably higher values of the moment for $FeCl_2$.

Mr. Koehler. — There were. As I recall, the saturation magnetization data of Bizette and his collaborators yielded moment value of the order of 6 Bohr magnetons per atom. Perhaps Prof. Bizette will comment on this.

Mr. Bizette. — There has not been any error of calibration. The saturation value is even higher than 6 Bohr magnetons per atom.

Mr. Nagamiya. — The theory of $FeCl_2$ of which I spoke yesterday would predict approximately 5 μ_0 for Fe^{++}.

Mr. Foner (Remark). — We have attempted to observe high field antiferromagnetic resonance at 35 and 70 GHz in a single crystal fo $FeCl_2$. Neither paramagnetic resonance above T_N nor antiferromagnetic resonance below T_N was observed. If the g-value were near 2, the applied field (along the c axis) would have been sufficient to rotate the spin systems until they were parallel before resonance would have been observed at 70 GHz. Although these negative results are preliminary, they suggest that a large orbital contribution is present in $FeCl_2$ in agreement with the magnetic data of Bizette and Tsaï. Generally we have been unable to observe resonance in those materials in which large orbital contributions are expected (see our contribution n° 32 to this Colloque). We wish to thank Dr. Wilkinson for pointing out the discrepancies between the magnetic and neutron diffraction measurements to us, and for furnishing the single crystal of $FeCl_2$ for our measurements.

Mr. Van Vleck. — I would like to inquire from Prof. Sucksmith whether it would be possible to make measurements on the gyromagnetic ratio of $CoCl_2$. His experiments shown that g' is about 1.5 for $CoSO_4$, and it would be interesting to see whether g' also has about the same value in $CoCl_2$. It is unfortunate for the theorists that the neutron diffraction and gyromagnetic measurements have been made on different cobalt compounds.

Mr. Sucksmith. — It would certainly be possible to make measurements of the gyromagnetic ratio of $CoCl_2$. Whilst the accuracy of the original méthod that I used would only give about 10 % precision, the improved techniques of the last twenty years ought to be able to reduce the error. I hope that some of the research workers on the gyromagnetic effect will consider this problem.

VARIATION DE L'AIMANTATION A SATURATION ET DE LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE D'ALLIAGES FER-NICKEL, SOUS L'EFFET D'UNE COMPRESSION ISOTROPE AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par E. I. KONDORSKIJ et V. L. SEDOV,
Université de Moscou, Moscou (U. R. S. S.).

Résumé. — Étude des variations de l'aimantation à saturation et de la résistance électrique des alliages binaires fer-nickel avec 38 et 45 % de nickel sous l'action d'une pression créée par congélation d'eau dans une bombe en bronze de béryllium. Les mesures sont effectuées dans un intervalle de températures allant de 1,7° à 77 °K et dans des champs jusqu'à 7 000 œrsteds. Les valeurs limites de l'aimantation à saturation et de la résistance électrique quand T tend vers 0 varient sous l'effet d'une compression isotrope, et les signes de ces variations sont opposées. Les valeurs limites indiquées varient également avec l'augmentation ou la diminution du champ dans les champs magnétiques élevés, et la susceptibilité magnétique différentielle dans le domaine d'aimantation à saturation ne s'annule pas quand T tend vers 0. Les rapports entre les variations des valeurs limites de l'aimantation à saturation et de la résistance électrique sous l'effet d'une pression et sous l'effet d'un champ sont voisins.

Abstract. — The saturation magnetization and electrical resistance of binary Fe-Ni alloys, with 38 and 45 % Ni, were studied as a function of pressure. The pressure was created by freezing water in a beryllium bronze bomb. Measurements were made from 1,7 to 77 °K, in fields up to 7 000 oersteds. The limiting values of the saturation magnetization and the electrical resistance as $T \to 0$ were shown to depend on the isotropic compression, the variations having opposite signs. In large applied fields the limiting values also vary with the field, and the differential susceptibility at saturation does not become zero as $T \to 0$. The ratio between the relative variation of the saturation magnetization and the relative variation of the resistivity is nearly the same for both external parameters, pressure and field.

Dans les théories du ferromagnétisme, en considérant un modèle non-conducteur d'un réseau d'atomes semblables à l'hydrogène [1], l'aimantation spécifique à saturation σ_0 au zéro absolu est prise égale à $n\mu$, où n est le nombre d'atomes par unité de masse et μ le magnéton de Bohr. Évidemment le produit $n\mu$ ne dépend ni de la température ni de la pression. Dans ce cas la variation de l'aimantation spontanée spécifique σ_s en fonction de la pression pour $T \neq 0$ est attribuée à l'action de la pression sur l'intégrale d'échange et par conséquent sur la température de Curie. Dans la théorie des ferromagnétiques métalliques, où l'on considère l'interaction des électrons de valence et des électrons de conductibilité (modèle d'échange *s-d* de Vonsovskij [2], modèle de Zener [3]) la possibilité d'une action de la pression sur σ_0 n'est pas exclue, étant donné qu'en ce cas on considère les variations des valeurs des intégrales d'échange, desquelles dépend le moment magnétique résultant, égal à la somme des moments magnétiques du réseau et des électrons de conductibilité. L'action de la pression sur l'aimantation spécifique au zéro absolu n'est évidemment pas non plus exclue dans d'autres cas, quand il existe plusieurs sous-systèmes magnétiques, particulièrement dans les combinaisons ou dans les alliages où il existe des sous-réseaux magnétiques.

Dans la théorie des zones, la valeur σ_0 est reliée à la répartition des électrons dans les bandes (pour les métaux du groupe fer, dans les bandes $3d$ et $4s$). Sous l'action de la pression cette répartition peut se modifier, et simultanément les valeurs de σ_0 et de la résistance électrique spécifique ρ doivent varier.

Jusqu'à ces derniers temps les recherches sur l'action de la pression sur l'aimantation à saturation des métaux ferromagnétiques étaient effectuées à température ordinaire ou à des températures plus élevées [4]. L'action de tensions hétérogènes sur l'aimantation à saturation a été étudiée depuis les températures de l'azote liquide jusqu'au point de Curie [5]. Les variations alors observées furent interprétées comme un effet indirect consécutif à un déplacement du point de Curie sous l'effet de la pression.

Le présent travail a été fait dans le but d'étudier l'action de la pression et du champ sur l'aimantation à saturation et la résistance électrique des métaux ferromagnétiques et des alliages à de basses températures (hydrogène et hélium liquides) et pour évaluer l'influence de ces facteurs sur l'aimantation à saturation au zéro absolu. Cette communication présente des résultats obtenus lors de recherches sur des alliages binaires fer-nickel avec des teneurs de 38 % et 45 % Ni. Ces alliages furent choisis parce que les alliages fer-nickel de compositions voisines montrent, plus que les métaux ferromagnétiques, aux hautes températures les

effets qui nous intéressent et parce qu'ils s'aimantent jusqu'à saturation dans des champs relativement faibles,ce qui est commode pour les recherches aux pressions élevées.

Échantillons et méthode de mesures. — Pour mesurer l'accroissement de l'aimantation à saturation sous l'effet de la pression on employait des

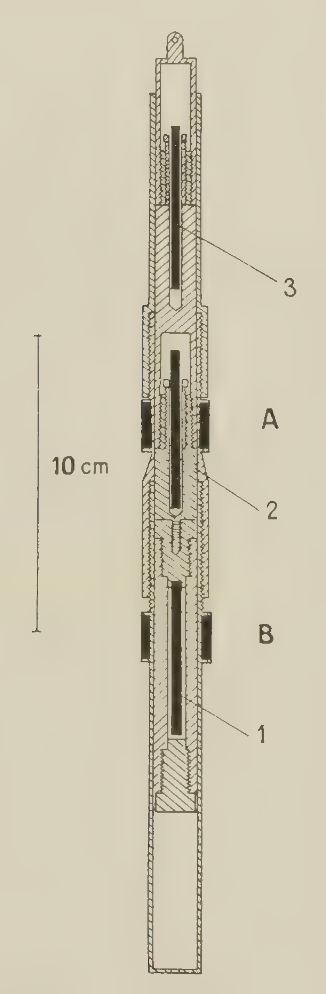


Fig. 1. — Disposition des échantillons et des bobines pour la mesure de l'action de la pression sur le flux magnétique.

cylindres d'une longueur $l = 55$ mm et de diamètres de 3 à 3,5 mm. La susceptibilité magnétique différentielle était mesurée sur des échantillons cylindriques de longueur $l = 200$ mm et diamètre $d = 8$ mm. Avant les mesures les échantillons étaient recuits dans le vide à 1 000° pendant 6 à 8 heures avec refroidissement lent dans le four.

Des pressions de 1 700 à 1 900 kg/cm² étaient exercées dans une bombe en bronze au béryllium suivant le procédé proposé par Lazarev et Kan [6], par congélation d'eau. La grandeur de la pression était contrôlée par tensiomètre indicateur de résistance suivant la variation élastique du diamètre extérieur de la partie moyenne de la bombe. On mesurait la variation relative de la résistance de l'indicateur pendant la congélation de l'eau. La mesure de la grandeur de la pression par cette méthode donne une précision de 3 %. La variation du flux magnétique dans les bobines de mesure était enregistrée par un fluxmètre photoélectrique monté suivant un schéma analogue à celui décrit dans [7]. Une variation de 15 maxwells du flux magnétique de l'échantillon amenait une déviation de une division de l'échelle de l'appareil (la résistance critique du fluxmètre était de 10 000 ohms).

La figure 1 montre la disposition des échantillons et des bobines de mesure. Trois échantillons semblables rigidement fixés l'un à l'autre peuvent se déplacer le long de l'axe des bobines A et B qui ont chacune 2 460 spires et sont montées en opposition dans le circuit. Si le système des échantillons est déplacé de façon que l'échantillon 2 prenne la place de l'échantillon 1, et que l'échantillon 3 prenne la place de l'échantillon 2, le flux magnétique à travers les bobines de mesure ne varie pas. Si l'échantillon 1 se trouve sous pression, on observe une variation du flux magnétique avec le déplacement indiqué du système.

La susceptibilité différentielle $\varkappa$ était mesurée en superposant au champ magnétique constant un champ magnétique additionnel ΔH de l'ordre de 100 œrsteds, au moyen d'une bobine enroulée sur la surface extérieure du vase Dewar pour hélium liquide. La bobine de mesure comportait deux enroulements coaxiaux en opposition dont les signaux se compensaient en l'absence d'échantillon. Le flux observé est proportionnel à la différence des nombres de spires des deux enroulements.

Les mesures de la résistance électrique sous pression étaient effectuées suivant le procédé décrit dans le travail [6]. La grandeur de la pression était dans ce cas déterminée d'après le déplacement de la température de passage de l'étain à l'état supraconducteur.

Les caractéristiques indiquées ci-dessus furent déterminées pour des températures allant de 1,7 à 77 °K. Les champs magnétiques jusqu'à 7 000 œrsteds étaient obtenus dans un solénoïde avec refroidissement par eau. Dans la partie moyenne du solénoïde la variation du champ ne dépassait pas 1 % pour un déplacement de 80 mm le long de l'axe.

Résultats des mesures. — Les figures 2 et 3 présentent des courbes caractérisant la dépendance de la grandeur $\frac{\Delta\Psi}{\Psi\Delta p}$ en fonction du champ à la température 20,4 °K, et en fonction de la température pour un champ $H = 4\,500$ œrsteds. Ici $\Delta\Psi$ est la variation du flux magnétique Ψ dans l'échan-

tillon pour une variation de la pression Δp. Dans les limites de la précision des mesures et dans un intervalle de 4,2 °K à 77 °K, $\frac{\Delta\Psi}{\Psi\,\Delta p}$ ne dépend pas de la température, et ne s'annule pas quand T tend vers zéro.

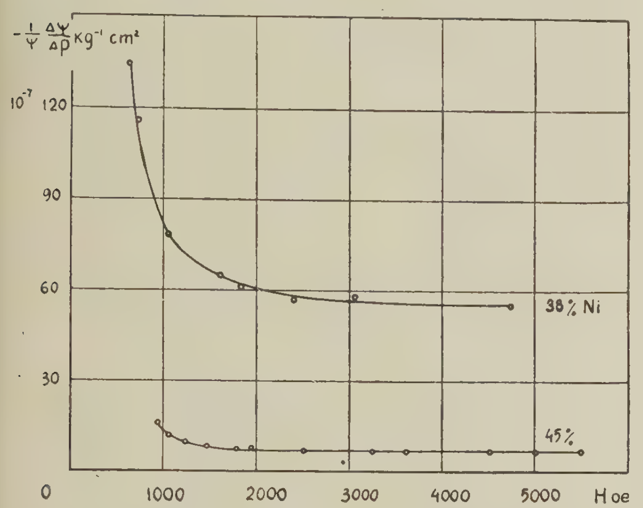


Fig. 2. — Variations relatives du flux magnétique sous l'action de la pression avec différents champs magnétiques dans des alliages fer-nickel avec 38 % et 45 % de nickel ($T = 20,4$ °K).

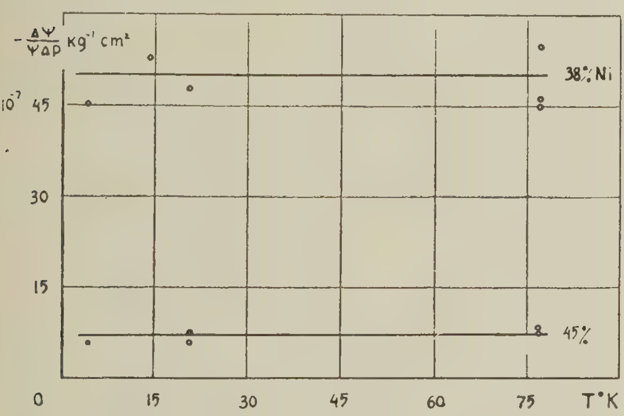


Fig. 3. — Variations relatives du flux magnétique à la saturation sous l'action de la pression dans des alliages fer-nickel avec 38 % et 45 % de nickel. $H = 4\,500$ Oe.

Les valeurs $\frac{\Delta\Psi}{\Psi\,\Delta p}$ sont liées aux valeurs $\frac{\Delta\sigma}{\sigma\,\Delta p}$ qui nous intéressent, où $\Delta\sigma$ est variation de l'aimantation spécifique σ pour une variation $\Delta\,p$ de la pression par la formule :

$$\frac{\Delta\Psi}{\Psi\,\Delta p} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma\,\Delta p} - \frac{1}{3\,V}\frac{\Delta V}{\Delta p}. \quad (1)$$

Pour l'alliage étudié le coefficient de compressibilité

$$\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p} = -\,12.10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{kg}$$

et le second terme de la partie droite de (1) est de signe contraire au signe observé pour $\frac{\Delta\Psi}{\Psi\,\Delta p}$ dans les deux alliages. Il en résulte que la valeur $\frac{\Delta\sigma}{\sigma\,\Delta p}$ quand $T \to 0$ ne s'annule pas non plus et par conséquent la valeur σ_0 de l'alliage étudié varie sous l'action de la pression.

La figure 4 représente la variation de la suscep-

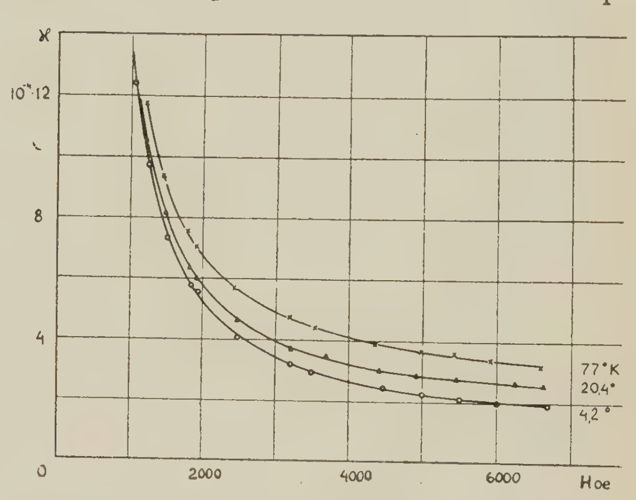


Fig. 4. — Variation de la susceptibilité magnétique différentielle en fonction du champ à des températures différentes pour un alliage fer-nickel à 38 % de nickel.

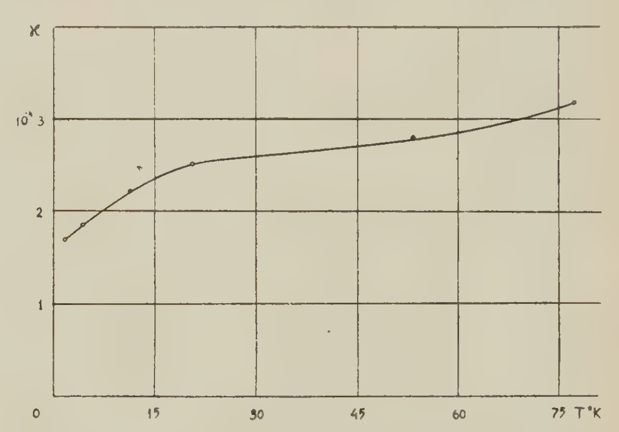


Fig. 5. — Variation de la susceptibilité magnétique différentielle en fonction de la température pour un alliage fer-nickel à 38 % de nickel. H = 6 700 Oe.

tibilité différentielle $\varkappa = \Delta I/\Delta H$ en fonction du champ, pour des champs élevés et à différentes températures. Dans un champ $H = 6\,700$ Oe la variation de $\varkappa$ avec la température est caractérisée par la courbe de la figure 5 ; d'après son allure on voit que $\varkappa$ ne s'annule pas quand $T \to 0$. On peut en tirer la conclusion, comme on le montrera plus loin, que la valeur σ_0 de l'alliage étudié varie non seulement sous l'action de la pression, mais aussi sous l'action du champ magnétique.

Les figures 6 et 7 présentent des courbes qui

caractérisent les variations de $\frac{\Delta R}{R_0 \Delta p}$ et $\frac{\Delta R}{R_0 \Delta H}$ en fonction de la température, où ΔR est la variation de la résistance électrique dans le domaine des champs magnétiques élevés pour une variation de pression Δp, ou une variation de champ ΔH, R_0

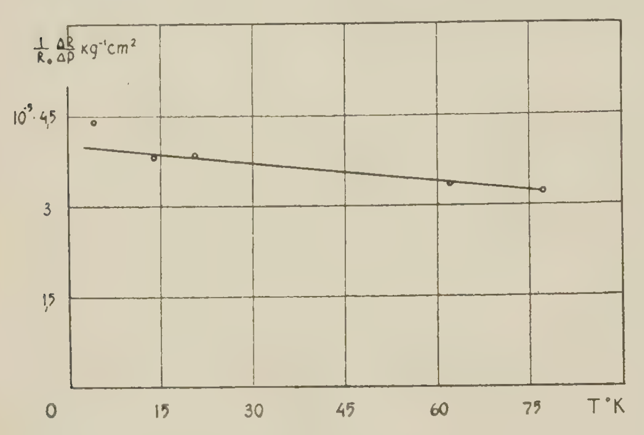


Fig. 6. — Variations relatives de la résistance électrique d'alliages fer-nickel à 38 % de nickel sous l'action de la pression à différentes températures.

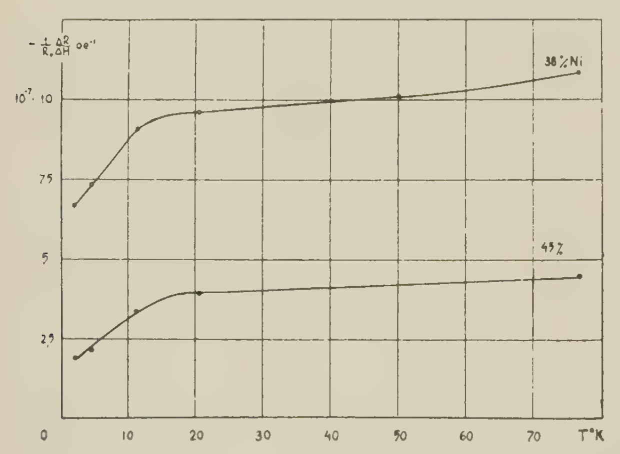


Fig. 7. — Variation de la résistance électrique d'alliages fer-nickel à 38 % et 45 % de nickel pour un petit accroissement du champ magnétique dans des champs magnétiques élevés (dans la région de paraprocessus) à différentes températures.

est la résistance électrique sous la pression normale à la température de 4,2 °K. Suivant l'allure des courbes des figures 6 et 7 on voit que les valeurs $\frac{\Delta R}{R_0 \Delta p}$ et $\frac{\Delta R}{R_0 \Delta H}$ quand $T \to 0$ ne s'annulent pas. L'existence d'une valeur résiduelle $\left(\frac{\Delta R}{R_0 \Delta H}\right)$ quand $T \to 0$ a déjà été établie dans les travaux [8, 9].

Les grandeurs numériques de certaines des valeurs sont rassemblées dans le tableau 1. Le tableau 2 donne les valeurs résiduelles obtenues par extrapolation linéaire vers le zéro absolu de la partie des courbes correspondantes, se rapportant à un intervalle de température de 1,7° à 4,2 °K, les valeurs $\left(\frac{\Delta I}{\Delta H}\right)^*_{p_0}$ et $\frac{1}{R_0}\left(\frac{\Delta R}{\Delta H}\right)^*_{p_0}$ sont obtenues par extrapolation linéaire vers l'origine dans l'intervalle 20,4°-53 °K (voir *fig.* 5 et 7).

Examen des résultats. — Tout d'abord montrons que l'existence des valeurs résiduelles $\varkappa$ et $\frac{\Delta R}{R_0 \Delta H}$ quand $T \to 0$ ne peut pas être une conséquence de la variation de volume du réseau sous l'action du champ. Cette dernière possibilité n'est pas exclue, étant donné que

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta H}\right)_{T=0} = -\,\delta\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta p}\right)_{T=0} \neq 0.$$

pour l'alliage étudié, δ étant la valeur de la densité.

La susceptibilité différentielle devient :

$$\varkappa = \delta\left(\frac{\partial H}{\partial \sigma}\right)_p + I\,\delta\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_H$$

$$= \delta\left(\frac{\partial \sigma}{\partial H}\right)_V - \frac{\delta^2\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)^2_H}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_H} + I\,\delta\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_H. \quad (2)$$

Le premier terme entre parenthèses caractérise les variations de l'aimantation spécifique σ dans les champs élevés liés à l'orientation des spins (paraprocessus) et à l'augmentation du nombre des électrons prenant part au ferromagnétisme sous l'effet du champ seulement (à volume constant). Le deuxième terme caractérise les variations de σ liées à l'augmentation du nombre des électrons prenant part au ferromagnétisme, ou à leur orientation à la suite de la variation du volume du réseau. Le troisième terme caractérise la variation habituelle de la densité du moment magnétique sous l'effet de la magnétostriction isotrope. En substituant dans (2) la valeur $\delta \frac{\partial \sigma}{\partial p}$ obtenue par nos mesures et la valeur $\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}$ nous pouvons évaluer l'action de la magnétostriction sur $\varkappa$. Pour un alliage à 38 % Ni le calcul donne la valeur $0{,}45 . 10^{-4}$ pour le deuxième terme et $-\,0{,}1 . 10^{-4}$ pour le troisième terme de la formule (2). Ces deux termes forment ensemble approximativement 20 % de la valeur $\varkappa$ de cet alliage à 4,2°. Ainsi, quand $T \to 0$ la partie principale de $\varkappa$ est conditionnée par une action directe du champ sur σ_0 et non pas par une action indirecte.

La variation relative de la résistance électrique sous l'action de la pression est de la forme

$$\frac{\Delta R}{R\,\Delta p} = \frac{\Delta \rho}{\rho\,\Delta p} - \frac{1}{3V}\frac{\Delta V}{\Delta p} \quad (3)$$

$\Delta\rho$ est ici la variation de résistance électrique spécifique pour une variation de pression Δp. Pour l'alliage étudié, le deuxième terme vaut

4.10^{-7} cm²/kg, c'est-à-dire environ 1 % de la valeur mesurée $\frac{\Delta R}{R\,\Delta p}$ à la température 4,2 °K.

La variation relative de résistance électrique dans les champs magnétiques élevés (domaine du paraprocessus) sous l'action du champ est de la forme

TABLEAU I

Teneur en Ni des échantillons d'alliages	T °K	$\frac{1}{\Psi}\left(\frac{\Delta\Psi}{\Delta p}\right)_H \times 10^7$ kg^{-1} cm²	$\left(\frac{\Delta \mathcal{J}}{\Delta H}\right)_p \times 10^4$ Gauss Oe^{-1}	$\frac{1}{R_0}\left(\frac{\Delta R}{\Delta p}\right)_H \times 10^5$ kg^{-1} cm²	$\frac{1}{R_0}\left(\frac{\Delta R}{\Delta H}\right)_p \times 10^7$ Oe^{-1}
—	—	—	—	—	—
38 %	1,7	—	1,71 ± 0,07	—	— 6,6 ± 0,35
»	4,2	— 50 ± 8	1,88 ± 0,07	4,5 ± 0,3	— 7,3 ± 0,35
»	11,3	—	2,25 ± 0,1	—	— 9,1 ± 0,35
»	14,5	— 50 ± 8	—	3,7 ± 0,2	—
»	20,4	— 50 ± 8	2,5 ± 0,1	3,8 ± 0,2	— 9,6 ± 0,35
»	53	—	2,8 ± 0,1	3,5 ± 0,2	— 10,2 ± 0,5
»	77	— 50 ± 8	3,2 ± 0,1	3,2 ± 0,2	— 10,9 ± 0,5
»	293	—	11,7 ± 0,3	—	—
45 %	1,7	—	—	—	— 1,8 ± 0,2
»	4,2	— 7 ± 1,5	—	1,35 ± 0,2	— 2,15 ± 0,2
»	11,3	—	—	1,4 ± 0,2	— 3,5 ± 0,2
»	14,5	— 7 ± 1,5	—	—	—
»	20,4	— 7 ± 1,5	—	1,4 ± 0,2	— 3,85 ± 0,2
»	53	—	—	—	—
»	77	— 7 ± 1,5	—	—	— 4,5 ± 0,5

TABLEAU 2

Teneur en Ni de l'alliage	$\delta\sigma_0$ Gauss	$R_0 \times 10^4$ Ohms	$\frac{1}{\Psi}\left(\frac{\Delta\Psi}{\Delta p}\right)_0 \times 10^7$ kg^{-1} cm²	$\left(\frac{\Delta I}{\Delta H}\right)_{p_0} \times 10^4$ Gauss Oe^{-1}
—	—	—	—	—
38 %	1 370	3.12	— 50	1,62
45 %	1 380	1,88	— 7	—

Teneur en Ni de l'alliage	$\left(\frac{\Delta I}{\Delta H}\right)^*_{p_0} \times 10^4$ Gauss Oe^{-1}	$\frac{1}{R_0}\left(\frac{\Delta R}{\Delta p}\right)_0 \times 10^5$ kg^{-1} cm²	$\frac{1}{R_0}\left(\frac{\Delta R}{\Delta H}\right)_{p_0} \times 10^7$ Oe^{-1}	$\frac{1}{R_0}\left(\frac{\Delta R}{\Delta H}\right)^*_{p_0} \times 10^7$ Oe^{-1}
—	—	—	—	—
38 %	2,33	4,0	— 6,20	— 9,1
45 %	—	1,35	— 1,4	—

$$\left(\frac{\Delta R}{R\,\Delta H}\right) = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta H}\right)_V + \frac{1}{\rho}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta p}\right)_H \frac{\left(\frac{\Delta V}{\Delta H}\right)_p}{\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_H} - \frac{1}{3V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta H}\right)_p \qquad (4)$$

Dans cette expression le deuxième terme est analogue au deuxième terme de (2) et représente la variation de la résistance électrique spécifique liée à la modification du volume du réseau lors d'aimantation. En substituant les valeurs de

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta H}\right)_p = -\,\delta\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta p}\right)_H \text{ et } \frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_H$$

il est facile d'évaluer la grandeur du deuxième et du troisième terme. Pour les alliages avec 38 % Ni le calcul donne pour le deuxième terme $-2{,}5.10^{-7}$ Oe^{-1} et pour le troisième -2.10^{-9} Oe^{-1} La plus grande de ces valeurs contribue environ pour 40 % à la valeur $\left(\frac{\Delta R}{R\,\Delta H}\right)_p$ à $T = 4{,}2$ °K.

Pour un alliage à 45 % Ni nous trouvons $-0{,}15.10^{-7}$ et $-0{,}5.10^{-9}$ respectivement. Ainsi, les accroissements finaux de résistance électrique dans des champs élevés croissants quand $T \to 0$ ne peuvent être expliqués entièrement quand par l'influence de la magnétostriction isotrope.

A l'aide des formules (1), (2), (3) et (4) et des données expérimentales obtenues, il est facile de trouver quand $T \to 0$, les valeurs limites des quantités qui nous intéressent :

$$\frac{1}{\sigma_0}\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta p}\right)_0,\quad \frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta p}\right)_0,\quad \delta\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta H}\right)_{v_0} \text{ et } \sigma\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta H}\right)_{v_0}.$$

Ces valeurs sont données dans le tableau 3. Les valeurs $\delta\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta H}\right)_{v_0}$ et $\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta H}\right)_{v_0}$ sont calculées d'après les formules (2) et (4),

$$\delta\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta H}\right)^*_{v_0} \text{ et } \frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta H}\right)^*_{v_0}$$

sont obtenues en substituant à

$$\left(\frac{\Delta I}{\Delta H}\right)_{p_0} \quad \text{et} \quad \frac{1}{R_0}\left(\frac{\Delta R}{\Delta H}\right)_{p_0}$$

dans ces formules les valeurs de

$$\left(\frac{\Delta I}{\Delta H}\right)^*_{p_0} \quad \text{et} \quad 1\left(\frac{\Delta R}{\Delta H}\right)^*_{p_0}$$

extraites du tableau 2. Dans le tableau 3 on donne également les rapports des valeurs extrapolées et pour comparaison, dans la dernière colonne, le rapport $\frac{R_{20}-R_0}{R_0} \Big/ \frac{I_{20}-I_0}{I_0}$ qui caractérise les relations entre la variation de résistance électrique et la variation d'aimantation à saturation dans le domaine de la température de l'hydrogène liquide.

Des différentes grandeurs consignées dans le

TABLEAU 3

Teneur en Ni de l'alliage	$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta p}\right)_0 \times 10^7$ kg^{-1} cm^2	$\delta\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta H}\right)_{v_0} \times 10^4$ Gauss Oe^{-1}	$\delta\left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta H}\right)^*_{v_0} \times 10^4$ Gauss Oe^{-1}	$\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta p}\right)_0 \times 10^5$ kg^{-1} cm^2
38 %	— 54	1,26	2,0	4,0
45 %	— 11	—	—	1,3

Teneur en Ni de l'alliage	$\frac{1}{\rho}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta H}\right)_{v_0} \times 10^7$ Oe^{-1}	$\frac{1}{\rho}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta H}\right)^*_{v_0} \times 10^7$ Oe^{-1}	$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta p}\right)_0 \Big/ \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta P}\right)_0$	$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta H}\right)_{v_0} \Big/ \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta H}\right)_{v_0}$	$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta H}\right)^*_{v_0} \Big/ \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta H}\right)^*_{v_0}$	$\frac{R_{20}-R_0}{R_0} \Big/ \frac{I_{20}-I_0}{I_0}$
38 %	— 3,72	— 6,62	— 7,4	— 4,1	— 4,6	— 5,45
45 %	— 1,3	—	— 11,8	—	—	—

tableau 3, il ressort qu'indépendamment de l'action de la pression ou du champ l'augmentation de σ_0 s'accompagne d'une diminution de ρ_0, et réciproquement.

A l'aide des valeurs de $\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta p}\right)_0$ et $\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta p}\right)_0$ du tableau on peut estimer les valeurs des grandeurs sans dimension

$$\eta_\sigma = \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)_0 \Big/ \frac{\Delta a}{a} \quad \text{et} \quad \eta_\rho = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_0 \Big/ \frac{\Delta a}{a}$$

où $\frac{\Delta a}{a}$ est la variation relative du paramètre de la maille cristalline sous l'influence de la pression Δp, $\frac{\Delta a}{a} \approx \frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V}$. Pour les alliages étudiés

$$\frac{\Delta a}{a} \approx 4.10^{-7}\,\Delta p.$$

En utilisant les valeurs fournies dans le tableau 3, on trouve pour l'alliage 38 % Ni $\eta_\sigma = 15$, $\eta_\rho = 100$; et pour l'alliage 45 % Ni $\eta_\sigma = 2{,}5$, $\eta_\rho = 30$. Les rapports

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta p}\right)_0 \Big/ \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta p}\right)_0 ; \quad \left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta H}\right)_{v_0} \Big/ \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta H}\right)_{v_0}$$

et $\frac{R_{20}-R_0}{R_0} \Big/ \frac{I_{20}-I_0}{I_0}$ sont du même ordre et voisins, ce qui indique une étroite liaison entre les variations de σ_0 et ρ_0.

Les variations de σ_0 et de ρ_0 peuvent être amenées : 1) par des transitions d'électrons de la bande *s* dans la bande *d* lors de compression du réseau, ou d'une transition inverse lors de renforcement du champ magnétique ; 2) par variation de l'aimantation spontanée des électrons *s* qui résulterait de l'action de la pression ou du champ sur la grandeur de l'intégrale d'échange *s* — *d* ; 3) par variation de l'aimantation spontanée des électrons *d* qui résulterait de l'action de la pression ou du champ sur les valeurs des intégrales d'échange, à condition que certaines intégrales d'échanges ($d_{Ni} - d_{Fe}$ ou $d_{Ni} - d_{Ni}$ et $d_{Fe} - d_{Fe}$) soient négatives si l'alliage a un comportement ferrimagnétique.

Dans le premier cas on obtient une explication simple du signe observé pour les variations de σ_0 et de ρ_0 [1], cependant, l'origine de la forte action de la pression sur σ_0 pour l'alliage contenant 38 % Ni reste ouverte. Il reste aussi inexpliqué que sur les alliages contenant 30 à 40 % Ni, qui montrent les plus grandes variations de σ_0 sous l'action de la pression, on observe aussi des variations considérales de l'aimantation spontanée σ_s du point de Curie [5] sous l'effet de tensions.

Dans le troisième cas on peut expliquer la rela-

[1] Remarquons que si la variation de σ_0 et ρ_0 sous l'action de la pression est principalement amenée par la première cause, il apparaît une possibilité d'employer les grandeurs obtenues des rapports $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta p}\right)_0 \Big/ \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta p}\right)_0$ pour une évaluation approximative du nombre des électrons de conductibilité allant à l'atome d'alliage. Pour un alliage contenant 38 % de Ni l'évaluation donne

$$\varkappa \approx \frac{\rho_0}{\mu N}\frac{\Delta\sigma_0}{\Delta\rho_0}(0{,}62\,A_{Fe} + 0{,}38\,A_{Ni}) \approx 0{,}2.$$

tion entre la variation de σ_0 et le déplacement du point de Curie sous l'action de la pression : il reste cependant plus difficile d'expliquer la relation entre les variations de σ_0 et ρ_0. Dans le travail [10] on a démontré que la résistance $R_T - R_0$ au voisinage de la température de l'hydrogène liquide est due principalement à la diffusion des électrons sur les hétérogénéités du moment magnétique dans le réseau (diffusion sur les ferromagnons). Si l'alliage prend l'état ferrimagnétique, on conserve les hétérogénéités pour $T \to 0$. Des changements de pression ou de champ font varier les intégrales d'échange, et ainsi modifier la quantité de ces hétérogénéités. A son tour ceci peut influencer le caractère de diffusion des électrons de conductivité, et faire varier la valeur de la résistance. Le fait que les rapports

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta p}\right)_0 \Big/ \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma\Delta p}\right)_0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta H}\right)_{v_0} \Big/ \left(\frac{\Delta\sigma}{\rho\Delta H}\right)_{v_0}$$

sont du même ordre que le rapport

$$\frac{R_{20} - R_0}{R_0} \Big/ \frac{I_{20} - I_0}{I_0}$$

plaide en faveur de la raison donnée plus haut pour les variations de σ_0 et ρ_0 sous l'influence de la pression et du champ.

La possibilité n'est pas exclue que les trois causes indiquées plus haut jouent un rôle dans les variations de σ_0 et ρ_0 sous l'action de la pression et du champ.

RÉFÉRENCES

[1] Bloch (F.), *Z. Physik*, 1932, **74**, 295. Moller (C.), *Z. Physik*, 1933, **82**, 559. Holstein (T.), Primakov (N.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1098.
[2] S. V. Vonsovskij I. S., Sur « Ferromagnétisme », O. G. I. Z., 1948.
[3] Zener (C.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 440 ; 1951, **82**, 403 ; 1951, **83**, 299 ; 1952, **85**, 324.
[4] Ebert (M.), Kussmann (A.), *Z. Physik*, 1937, **38**, 437. Klitzin (J.), Gielessen (K. H.), *Z. Physik*, 1956,, **146** 59.
[5] Belov (K. P.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1949, **19**, 1032 ; *Izv, Akad. Nauk*, S. S. S. R. (Ser. Fiz), 1952, **16**, 420 ; *Fysica Metallov i metallovedenie*, 1956, **2**, 447.
[6] Lazarev (B. G.), Kan (L. S.), *Z. Techn. Fiz.*, 1944, **14**, 439.
[7] Kapitza (S. P.), *Z. Eksp. Techn*, 1955, **25**, 1307.
[8] Smith (J.), *Physica*, 1951, **17**, 612.
[9] Belov (K. P.), Ped'ko (A. V.), *Z. Eksp. Teor. Phys.*, 1957, **33**, 815.
[10] Kondorskij (E. I.), Galkina (O. S.), Cernikova (L. A.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1958, **34**, 1070.

DISCUSSION

Mr. Meiklejohn. — I would like to mention some preliminary unpublished work of J. S. Kouvel, H. Strong and myself on the effect of a hydrostatic pressure of 3 000 atmospheres on the saturation magnetization of iron. We measured the magnetization at room temperature and calculated, from L. Patricks' work on the influence of pressure on the Curie temperature, that the results are close to those that would be obtained near 0 °K. Fields up to 10 000 oersted were applied to a ring sample and the results were extrapolated to infinite field. We found that the saturation magnetization decreased by 1/3 % at 3 000 atmospheres, which agrees with the work of Ebert and Kussmann.

M. Kondorskij. — La variation de l'aimantation spécifique σ_T sous l'influence de la pression peut être due, soit au déplacement du point de Curie car $\partial\theta/\partial p \neq 0$, soit à la variation du moment magnétique moyen atomique dans l'alliage. La variation de σ_T dans le fer sous l'influence de la pression à la température ambiante, a été découverte par Ebert et Kussmann, elle peut être expliquée comme étant la conséquence du déplacement du point de Curie. Pour cela l'étude de l'influence de la pression sur l'aimantation à la température ordinaire ne peut donner de preuve certaine de l'influence de la pression sur la valeur du moment atomique moyen. L'existence de cette influence ne peut être établie que si l'on étudie la variation de l'aimantation sous l'action de la pression à des températures très basses (près du zéro absolu).

AIMANTATION DANS LES CHAMPS FORTS ET APPROCHE A LA SATURATION ABSOLUE DU NÉODYME ET DU DYSPROSIUM

Par WARREN E. HENRY,
U. S. Naval Research Laboratory, Washington, D. C., U. S. A.

Résumé. — On a mesuré directement le moment magnétique du néodyme dans des champs atteignant 70 000 gauss et à la température de l'hélium liquide. Le moment mesuré à 1,3 °K et 70 000 gauss est égal à 1,5 magnétons de Bohr par atome de néodyme. Le moment absolu extrapolé est peut-être inférieur à 1,65 magnétons de Bohr par atome au lieu de 3,3 magnétons de Bohr calculés. Le moment rémanent du néodyme (champ appliqué = 0) croît de 0,006 magnéton de Bohr à 4,2 °K à 0,009 à 1,3 °K. On a mesuré également le moment magnétique du dysprosium dans des champs atteignant 78 000 gauss et à plusieurs températures (140°, 80°, 4,2° et 1,3 °K). Le moment à saturation absolue est égal à 7,6 magnétons de Bohr par atome de dysprosium. Le moment rémanent croît de 0,04 magnéton de Bohr par atome à 140 °K jusqu'à 0,67 magnéton de Bohr à 1,3°K. Ces moments sont mesurés par une méthode balistique en déplaçant l'échantillon.

Abstract. — Magnetic moments have been measured directly, by a sample motion ballistic method on neodymium and dysprosium. For neodymium, difficult to saturate, the measurements were made in magnetic fields up to 70,000 gauss and at temperatures in the liquid helium region. At 1.3 °K and 70,000 gauss the measured moment is 1.5 Bohr magnetons per atom of neodymium and the extrapolation yields not more than 1.65 Bohr magnetons per atom as compared with 3.3 Bohr magnetons per atom calculated from quantum numbers. The small remanence increases between 4.2 and 1.3 °K.

The absolute moment measured for dysprosium at 1.3 °K and 78,000 gauss is 7.6 Bohr magnetons per atom. The remanent moment increases from 0.04 Bohr magneton per atom at 140 °K to 0.67 Bohr magneton per atom at 1.3 °K.

Pour déterminer en général le moment absolu d'un atome ou d'un ion, on mesure directement l'aimantation près de la saturation, quand la polarisation est voisine de 100 %, à 1,3 °K et dans un champ extérieur égal à 60 000 gauss par exemple [1]. Quand ces conditions n'existent pas (il arrive que le champ moléculaire augmente le champ extérieur [2]) il est possible d'estimer le moment magnétique par deux méthodes : 1° On peut déduire le moment approximatif de la mesure de la susceptibilité en utilisant la loi de Langevin. 2° On peut effectuer une double extrapolation pour estimer approximativement le moment à partir de l'aimantation partielle de la substance.

Les susceptibilités du néodyme [3] et du dysprosium [4] ont été mesurées et les moments approximatifs obtenus sont respectivement 3,7 et 10,6 magnétons de Bohr. Au-dessous de 110 °K Trombe a trouvé 2,08 magnétons de Bohr pour le néodyme.

Les mesures directes de l'aimantation sont limitées. Behrendt et al. [3] ont aimanté le néodyme dans un champ de 18 000 gauss à 4,2 °K et ils ont trouvé seulement 0,75 magnétons de Bohr par atome. Pour le dysprosium, Trombe a trouvé dans un champ de 10 000 gauss à 77 °K une aimantation moyenne de 6,3 magnétons de Bohr par atome, tandis que Elliott et al. [4], à 31 °K dans des champs variant de 14 000 à 18 000 gauss, arrivent à un moment de 8,7 magnétons de Bohr par atome de dysprosium. En raison de la dispersion de ces résultats, nous nous sommes proposés de mesurer les aimantations du Nd et Dy dans les champs forts et aux basses températures.

Méthodes de mesure. — Dans la méthode déjà décrite [1], nous déplaçons l'échantillon entre les centres de deux bobines. Une déviation galvanométrique indique la polarisation magnétique. Le système est étalonné avec du fer pur. Les échantillons d'un poids égal à 5 grammes sont purs à 99,9 %.

Résultats et discussion. — La figure 1 montre l'aimantation du néodyme en fonction du champ magnétique à 4,2 °K et 1,3 °K. Aux environs de 8 000 gauss, l'aimantation n'est pas linéaire en fonction du champ et d'ailleurs on constate la présence d'hystérésis. A 4,2 °K et dans un champ de 18 000 gauss nous avons mesuré un moment (polarisation) de 0,7 magnéton de Bohr par atome de néodyme en bon accord avec la polarisation la plus élevée mesurée par Behrendt à 4,2 °K ; au-dessus de 20 000 gauss la pente décroît de plus en plus et à 70 000 gauss le moment devient égal à 1,45 magnétons de Bohr par atome. A 70 000 gauss et 1,3 °K l'aimantation est 1,49 magnétons de Bohr. Puisqu'à 70 000 gauss et 100 °K, le moment est 0,17 magnéton de Bohr par atome, $\bar{\mu}(H = \text{infini}, T = 0)$ est peut-être inférieur à

1,65 magnétons de Bohr par atome. Le moment rémanent du néodyme est 0,006 magnéton de Bohr à 4,2 °K et 0,009 magnéton de Bohr à 1,3 °K.

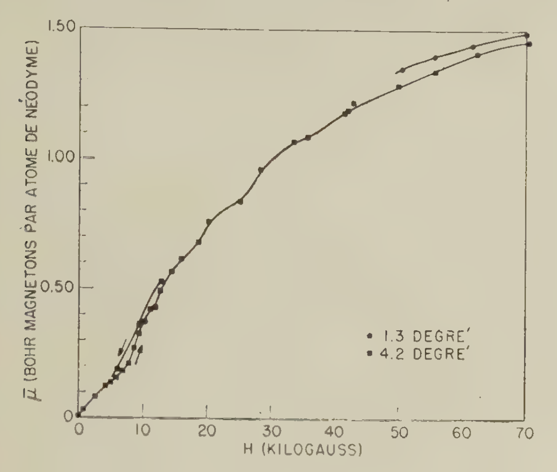


Fig. 1. — Aimantation du néodyme.

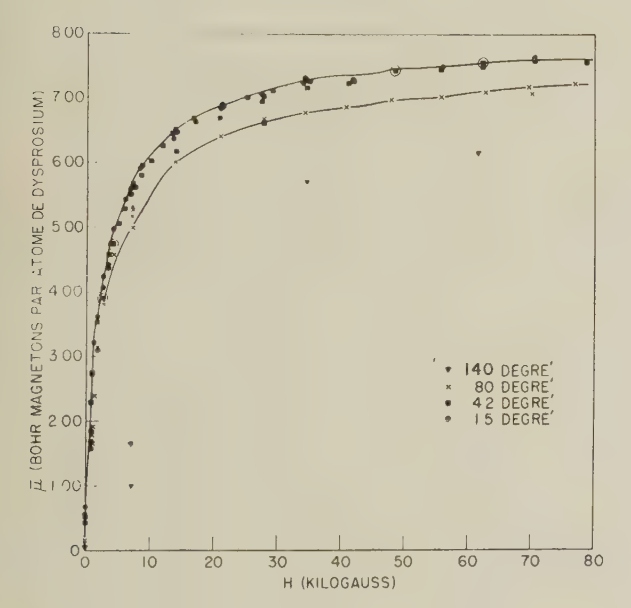


Fig. 2. — Aimantation du dysprosium.

La figure 2 montre l'aimantation du dysprosium qui tend vers 7,6 magnétons de Bohr par atome (moment absolu) à 78 000 gauss et 1,3 °K, puisque l'aimantation dans les champs forts n'est pas fonction de la température entre 1,3 et 4,2 degrés absolus. L'aimantation est de 7,2 magnétons de Bohr à 80 °K et environ de 6 magnétons de Bohr à 140 °K. L'aimantation rémanente ($H = 0$) est de 0,04 magnéton de Bohr par atome à 140 °K, 0,16 à 80 °K, 0,51 à 4,2° et 0,67 à 1,3 °K.

Pour le néodyme avec $J = 9/2$, $L = 6$ et $S = 3/2$, il semble que le moment absolu doive être 3,3 magnétons de Bohr par atome, mais cette expérience indique 1,6 magnétons de Bohr par atome. Le moment absolu du dysprosium également calculé conventionnellement, doit être 10,6 magnétons de Bohr par atome, mais nous trouvons 7,6 magnétons de Bohr par atome. Quelle est l'explication ? Les questions qui se posent directement sont les suivantes : 1° quel rôle joue le champ électrique cristallin en déplaçant les niveaux d'énergie les plus bas ; 2° quelle sorte d'interaction existe entre des électrons $4f$ et les électrons $5s$?

Nous continuerons les recherches sur l'approche à la saturation magnétique dans les terres rares et leurs composés dans les champs forts et aux basses températures.

RÉFÉRENCES

[1] Henry (W. E.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 559.
[2] Henry (W. E.), *Bull. Inst. Int. du Froid*, 20 janvier 1956, p. 166.
[3] Trombe (F.), *Ann. Physique*, 1937, **7**, 383. Klemm (W.) et Bommer (H.), *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 1939, **241**, 264. Elliott (J. F.), Legvold (S.) et Spedding (F. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 50. Behrendt (D. R.), Legvold (S.) et Spedding (F. H.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 723. Bates (L. F.) et al. *Proc. Phys. Soc.*, London, 1955, B **68**, 181. Lock (J. M.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1957, B **70**, 572.
[4] Trombe (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **221**, 19 ; 1953, **236**, 591. Elliott (J. F.), Legvold (S.) et Spedding (F. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1143.

DISCUSSION

Mr. Kittel. — It would be interesting to estimate from the approach to saturation the anisotropy energy of dysprosium as a function of temperature and to compare this with theoretical expectations. Of course this suggestion is not applicable if the metal is actually weakly antiferromagnetic.

Mr. Henry. — We have not carried out this analysis but plan to examine our data to see if we can deduce the anisotropy energy from our results.

Mr. Bozorth. — How do your results on dysprosium compare with the recent results in single crystals obtained at Iowa State by Legvold and Spedding ?

Mr. Henry. — The saturation magnetization for Dy measured by Elliott, Legvold and Spedding along the easy direction of magnetization is higher than I reported here. That is, I obtained 7.6 Bohr magnetons per atom of dysprosium while they obtain 8.5 Bohr magnetons per atom at lower fields. They obtain this value by multiplying their raw data by $4/\pi$. Should we get different results ?

Mr. Lock. — Neodymium becomes antiferromagnetic at about 7 °K and it is possible that fields much greater than 80 000 gauss are required to attain saturation.

Mr. Henry. — We shall apply an additional 10,000 gauss to the neodymium to see if the slope becomes sufficiently small to make a more valid extrapolation. These measurements have been carried out in a Bitter type magnet four inches in diameter. We plan to modify our apparatus so as to use our one inch magnet which will allow us to apply a field of 110,000 gauss. This limitation of the moment may be a crystalline electric field effect and not antiferromagnetism.

Mr. Pratt. — Dr. Henry's data shown for the magnetization vs. applied magnetic field for neodymium showed certain fluctuations for fields in the range above 15,000 Oe at 4.2 °K. These fluctuations may be very significant in determining the role played by the conduction electrons in the coupling of the 4*f* electrons on different atoms. The strength of this 4*f*-*s* coupling depends on the density of conduction electrons at the Fermi level. Oscillatory effects due to the Landau levels are of course well known at high fields and low temperatures. If the effective mass of the conduction electrons is sufficiently low, one should expect to see such fluctuations as observed by Henry.

Mr. Henry. — Thank you for your comments, Dr. Pratt. We shall further examine and extend our data so as to permit a definitive analysis, to see if the effective mass and other parameters permit an oscillatory variation in the magnetization.

RÉSULTATS DE RECHERCHES SUR CERTAINES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES ET MAGNÉTO-OPTIQUES DE MATIÈRES FERROMAGNÉTIQUES

Par V. I. CECERNIKOV, U. HOFFMANN, E. I. KONDORSKIJ, G. S. KRINCIK, N. Z. MIRJASOV, A. P. PARSANOV, V. E. RODE et D. I. VOLKOV,

Université de Moscou, U. R. S. S.

Résumé. — 1. Les auteurs rendent compte des résultats de mesures aux basses températures de l'aimantation à saturation des alliages NiCu. La loi en $T^{3/2}$ est bien vérifiée et on en déduit la valeur de l'intégrale d'échange.

2. Les auteurs ont étudié les propriétés magnétiques des alliages du système Mn-B. Le porteur du ferromagnétisme est précisément la combinaison MnB.

3. Résultats de recherches sur la variation avec la température (jusqu'à 1 600 °K) de la susceptibilité paramagnétique des substances ferromagnétiques.

4. Dans les métaux ferromagnétiques, l'auteur a mis en évidence par voie optique et essaie d'interpréter des résonances qui se situent dans l'infra-rouge.

Abstract. — 1. Low temperature measurements of the saturation magnetization of NiCu alloys are given and agree with the $T^{3/2}$ law. The exchange integral is calculated.

2. The magnetic properties of the system Mn-B are investigated. The compound MnB is the ferromagnetic component in these alloys.

3. The results of measurements of the paramagnetic susceptibility of ferromagnetic materials at high temperature, up to 1 600 °C, are given.

4. Resonance effects in ferromagnetic substances in the infrared region have been observed. Some mechanisms are proposed.

1. Aimantation à saturation d'alliages nickel-cuivre à basses températures, E. I. Kondorskij, V. E. Rode et U. Hoffmann.

Le présent travail a pour but une vérification de la loi $I = I_0 (1 - CT^{3/2})$ pour l'aimantation à saturation aux basses températures et la détermination du paramètre C de cette loi pour les alliages de nickel-cuivre avec une teneur en cuivre allant jusqu'à 50 %.

Les mesures furent effectuées sur une installation permettant de suivre directement la variation d'aimantation à saturation de l'échantillon en fonction de sa température.

La variation de température de l'échantillon était obtenue par pompage sur un liquide bouillant (oxygène, azote, hydrogène et hélium) dans lequel se trouvait l'échantillon. La température était déterminée suivant la tension de vapeur dans le cryostat. La variation d'aimantation était enregistrée par un fluxmètre photoélectrique. La sensibilité du fluxmètre était de 20 maxwells pour une division de l'échelle, ce qui permettait de mesurer une aimantation de l'ordre de 10^{-3} gauss.

Les résultats des mesures pour tous les échantillons d'alliages nickel-cuivre étudiés sont présentés dans le tableau I. La loi en $T^{3/2}$ se vérifie pour tous les alliages nickel-cuivre étudiés.

TABLEAU I

Teneur en Cu des échantillons % Cu	Aimantation I_s Gauss 4 °K	20 °K	77 °K	286 °K	$C \times 10^6$ (deg)$^{-3/2}$	2 S*	J^*/k
0 %	512	512	510	496	9	0,606	485
10 %	423	422	420	369	17	0,502	475
20 %	348	347	342	272	32	0,412	440
30 %	255	253	246	124	67	0,302	445
44 %	124	121	97,5	—	320	0,147	470
50 %	82,5	77,5	35,5	—	780	0,098	495

A partir des valeurs obtenues pour C, d'après la formule de Bloch-Möller $C = \frac{0,1174}{2S\alpha}\left(\frac{K}{2SJ}\right)^{3/2}$, dans laquelle S est le spin et $\alpha = 1, 2, 4$ pour les réseaux cubiques simple, centré et à faces centrées respectivement, il est possible de calculer pour les

métaux purs l'intégrale d'échange. Dans le cas du fer on suppose $2S = 2$ (voir [1-3]). Cependant, pour le nickel et ses alliages le moment magnétique moyen sur un atome n'est pas égal à un nombre entier de magnétons de Bohr, et l'expression pour C donnée plus haut perd sa justification. Cependant, en considérant J comme un certain paramètre qui caractérise l'alliage, on peut essayer de déterminer sa valeur. On substitue alors à $2S$ le nombre $2S^*$ des magnétons de Bohr par atome d'alliage obtenu d'après les mesures de la saturation magnétique.

Les résultats de ces calculs sont présentés dans la dernière colonne du tableau I.

La grandeur J^* calculée de cette façon reste constante à 10 ou 15 % près pour tous les alliages nickel-cuivre étudiés.

2. **Propriétés magnétiques des alliages du système Mn-B,** par N. Z. Mirjasov et A. P. Parsanov.

Dans ce travail on a étudié la variation de l'aimantation à saturation σ_s avec la température, les points de Curie T_c et les structures des alliages binaires Mn-B de 5 à 52,7 at. % de bore.

Les propriétés ferromagnétiques apparaissent dans les alliages quand la teneur en bore est supérieure à 33 at. %.

La dépendance de σ_s de la température dans l'intervalle 77° — 300 °K est bien représentée par la formule $\sigma_s = \sigma_0(1 - CT^2)$. σ_0 était déterminé par extrapolation vers 0 °K. L'augmentation de la teneur en bore au-dessus de 33 % amène une croissance de σ_0, qui atteint sa valeur maxima avec 50 % B. Une teneur plus élevée en B entraîne une diminution de σ_0.

Pour tous les alliages le point de Curie se montre égal à 290 ± 3 °C. L'analyse de la structure des alliages indique l'existence de quatre combinaisons : Mn_4B, Mn_2B, MnB, Mn_3B_4, ce qui est conforme aux données de Kissling [4].

Sur la base des résultats obtenus on démontre que le porteur de ferromagnétisme dans ce système est la combinaison MnB.

Pour MnB l'aimantation σ_0 atteint 140 G.cm³/g, ce qui correspond à $B_0 = 11\,300$ gauss ; à température ordinaire $B_s = 10\,000$ gauss ; le moment magnétique atomique moyen est égal à 1,65 μ_B.

3. **Recherches sur la variation avec la température de la susceptibilité paramagnétique des substances ferromagnétique,** par D. I. Volkov et V. I. Cecernikov.

Ces recherches avaient pour but l'étude de la variation de la susceptibilité des ferromagnétiques en fonction de la température dans le domaine des hautes températures, de θ_f jusqu'à 1 600 °K (θ_f est le point de Curie ferromagnétique). Il a été établi que la variation avec la température de la susceptibilité paramagnétique des métaux de transition et des alliages de ces métaux est déterminée par le rapport : $\chi = \chi_T + \chi_K$; où χ_T dépend de la température suivant la loi de Curie-Weiss, dans l'intervalle étudié et χ_K ne dépend pas pratiquement de T. Cependant la valeur χ_K est fonction de la concentration électronique ; avec la croissance de cette dernière la valeur de χ_K croît aussi. Nos recherches sur les ferrites dans le domaine des hautes températures ($T > \theta_f$) avaient pour but d'obtenir les données expérimentales nécessaires à la vérification de la formule de Néel [6] : $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma'}{T - \theta}$, où χ_0, σ', θ sont des contantes ne dépendant pas de la température. Les mesures effectuées sur un grand nombre de ferrites simples (ferrite de nickel, manganèse, magnésium, lithium, cobalt, etc...), et également sur des ferrites complexes ($Ni_zZn_{1-z}Fe_3O_4$ $Ni_zMg_{1-z}Fe_3O_4$, $Ni_zMn_{1-z}Fe_3O_4$, etc...) où z variait de 0 à 1, ont montré que dans un large intervalle de températures (de 850° à 1 600 °K), la loi de Néel décrit bien les résultats des observations. De plus, dans la formule de Néel les constantes dépendent beaucoup du traitement thermique imposé à ces ferrites.

4. **Résonance magnéto-optique dans les ferromagnétiques,** par G. S. Krincik.

On a effectué des recherches sur les caractéristiques dynamiques des ferromagnétiques aux fréquences optiques. Dans le spectre infra-rouge, dans le visible et dans l'ultra-violet, on a mesuré la variation d'intensité de la lumière réfléchie pour une variation d'aimantation ΔJ.

Pour le fer, sur la première courbe expérimentale dans l'intervalle 0,75 à 9 μ on a découvert une résonance [7], mais l'interprétation de cet effet est compliquée par sa dépendance vis-à-vis des constantes optiques du métal.

On doit considérer le membre non diagonal du tenseur de perméabilité (dit paramètre magnéto-optique $M = M_1 - iM_2$) comme caractéristique des propriétés dynamiques du ferromagnétique. D'après les formules de la liaison de l'effet mesuré $\delta = \Delta J/J$ avec M et l'indice de réfraction $n = n - i\varkappa$ il est possible de déterminer M_1 et M_2 à partir de deux mesures indépendantes de δ. La figure 1 représente les courbes de dispersion de M_1 et de M_2 pour le Fe, le Ni et le Co dans le visible et dans l'infra-rouge [7], [8]. Les courbes pour le nickel présentent deux secteurs de résonance. Dans la région 1 μ, M_1 change de signe et M_2 atteint son maximum (première résonance), dans la région 5,5 μ les valeurs de M_1 et M_2 croissent simultanément (deuxième résonance), pour le fer et le cobalt M_1 et M_2 sont calculés jusqu'à 2,25 μ, parce que les constantes optiques de ces métaux ne sont pas connues pour les grandes longueurs

d'ondes. Les parties calculées des courbes ont une forme analogue aux courbes du nickel dans la région de la première résonance, si l'on estime que la fréquence de résonance a diminué de deux à

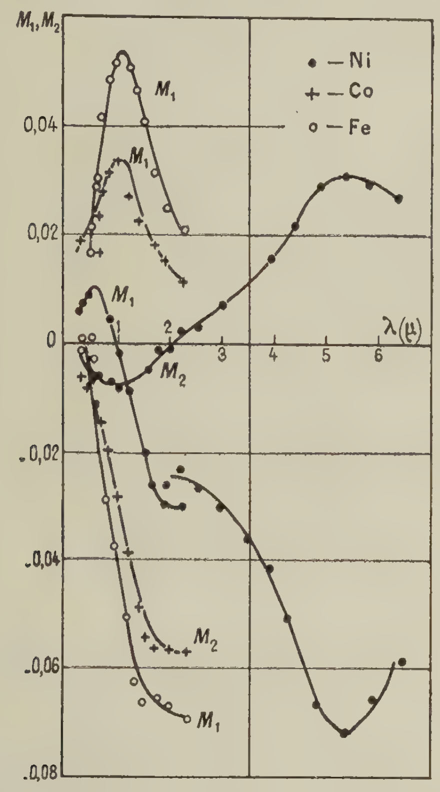


Fig. 1. — Courbes de dispersion des paramètres magnéto-optiques de Fe, Ni et Co, dans les domaines visibles et infrarouges du spectre. Dans la case en bas à gauche, lire M_2 au lieu de M_1.

trois fois. En analysant les courbes de variation de δ avec λ pour le Fe et le Co on peut conclure qualitativement que dans la région de la deuxième résonance (3 à 8 μ) M doit aussi fortement s'accroître [7] ; les calculs quantitatifs de M_1 et M_2 peuvent être faits après la mesure de n et $\varkappa$.

Des données assez complètes sur la dépendance M de la fréquence ont été obtenues seulement pour le nickel à température ordinaire, c'est pourquoi il est pour le moment impossible de tirer des conclusions définitives sur l'origine de la résonance magnéto-optique dans les ferromagnétiques. La première résonance sur le nickel est probablement provoquée par des transitions d'électrons entre les bandes $3d$ et $4s$. Un des mécanismes possibles d'apparition d'effets magnéto-optiques lors de telles transitions a été examiné dans les travaux théoriques [9]. La fréquence de résonance observée est en accord avec les résultats obtenus lors de recherches aux rayons X sur les transitions électroniques [10].

L'explication de la deuxième résonance par des transitions d'électrons est moins vraisemblable, car l'énergie correspondant à cette résonance n'est que de 0,23 eV ($\lambda = 5{,}5\ \mu$). Il est possible dans ce cas qu'on observe une résonance d'échange, étant donné que l'énergie de 0,23 eV coïncide numériquement avec l'énergie de réorientation du moment magnétique du spin dans le champ d'échange, si l'on calcule la valeur de l'intégrale d'échange pour le nickel à partir des résultats de mesures aux basses températures [11], [2].

RÉFÉRENCES

[1] Lifsic (E. M.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1944, 337.
[2] Kondorskij (E. I.), Fedotov (L. N.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R. Ser. Fiz., 1952, **16**, 432.
[3] Kittel (C.), *Rev. Mod. Physics*, 1949, **21**, 541.
[4] Kissling (R.), *Acta Chem. Sc.*, 1950, **4**, 146.
[5] Volkov (D. I.), Cecernikov (V. I.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1957, **8**, 1111. *Vestnik Mosk. Gos. Univ.* 1957, n° 1.
[6] Néel (L.), *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137 ; *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 258.
[7] Krincik (G. S.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1957, **21**, 1293 ; *Vestnik Mosk. Gos. Univ.*, 1957, n° 6.
[8] Krincik (G. S.), Nouralieva (N. D.), *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1958, **4**.
[9] Hulme (H. R.), *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **135**, 237. Argyres (P. N.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 334.
[10] Cauchois (Y.), Bonnelle (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 1230.
[11] Fallot (M.), *Ann. Physique*, 1936, **6**, 305.
Translittération des caractères cyrilliques ISO/R 9.

DISCUSSION

Mr. Bates. — Is it possible to get a single alloy of composition MnB, and, if so, can one work it easily ?

M. Kondorskij. — La nette différence entre les points de fusion de Mn et de B provoque des difficultés lorsqu'on veut fabriquer un alliage. Nous avons obtenu des alliages de Mn et B par fusion sous haute pression en atmosphère d'argon. Un autre procédé que nous avons également employé est la formation des alliages par frittage. Il était difficile de prévoir d'avance les compositions des alliages, car on a une diminution notable de la quantité initiale de Mn.

FERROMAGNETISM AND ANTIFERROMAGNETISM IN DISORDERED Ni-Mn ALLOYS

By J. S. KOUVEL, C. D. GRAHAM, Jr. and I. S. JACOBS,
General Electric Research Laboratory, Schenectady, New-York, U. S. A.

Résumé. — Les propriétés magnétiques entre 2 et 300 °K des alliages Ni-Mn désordonnés dépendent sensiblement de leur composition au voisinage de Ni_3Mn. A partir des courbes d'hystérésis et des courbes d'aimantation en fonction de la température pour des champs allant jusqu'à 8 000 Oe on trouve que les alliages deviennent moins ferromagnétiques et plus antiferromagnétiques aux basses températures à mesure que la concentration en Mn augmente. Les mesures d'aimantation dans des champs « pulsés » atteignant 100 000 Oe s'accordent avec l'hypothèse de la coexistence du ferromagnétisme et de l'antiferromagnétisme dans ces alliages. Cette interprétation est également en accord avec le fait que la courbe d'hystérésis de l'alliage Ni_3Mn désordonné est déplacée de sa position symétrique par rapport à l'origine quand on refroidit l'échantillon à 4,2 °K dans un champ magnétique.

Abstract. — The magnetic properties of disordered Ni-Mn alloys between 2 °K and 300 °K are found to be extremely sensitive to composition (in the vicinity of Ni_3Mn). From hysteresis loops and magnetization vs. temperature curves for fields up to 8 000 Oe, it is deduced that with increasing Mn concentration the alloy becomes less ferromagnetic and more antiferromagnetic in its low temperature behavior. Magnetization measurements for pulsed fields up to 100,000 Oe are consistent with the coexistence of ferromagnetism and antiferromagnetism in these alloys. This interpretation is further supported by the discovery that the hysteresis loop for the 26.5 % Mn specimen cooled to 4.2 °K in a magnetic field is shifted from its symmetrical position about the origin.

Introduction. — Recent experiments have revealed some unusual magnetic properties of a disordered nickel-manganese alloy of approximate composition Ni_3Mn [1]. Although a ferromagnetic Curie point of about 130 °K was deduced from data of magnetization vs. field and temperature, several features of this data indicated that the material was by no means a normal ferromagnet. Most strikingly, its magnetization for any field up to 7 550 Oe had a maximum value at about 25 °K. Moreover, at temperatures as low as 2 °K, the magnetization was still increasing at the maximum field in a way that was not the normal approach to ferromagnetic saturation. This extraordinary magnetic behavior suggested that in this material there may be antiferromagnetic interactions which are strong enough at low temperatures to align some of the moments antiferromagnetically. Such a situation in disordered Ni_3Mn has been theoretically anticipated by both Carr [2] and Sato [3] on the basis of antiferromagnetic Mn-Mn nearest-neighbor exchange interactions and ferromagnetic Ni-Mn and Ni-Ni interactions. The concentration of Mn-Mn pairs, and hence the magnetic properties, would vary with the composition of the disordered alloy. This paper will be devoted to the results of a magnetic study of three compositions centered at about Ni_3Mn.

Experimental results and discussion. — Three Ni-Mn alloys were induction melted in an argon atmosphere and cold-swaged to 50 % reduction in area. Chemical analysis of the ingots gave 21.6 26.5, and 31.1 at. % Mn with about 0.1 at. % ferromagnetic impurities. Metallographic examination of the 31.1 % ingot showed a pronounced dendritic structure, which indicates the presence of segregation. Hence, there are composition fluctuations probably centered about the quoted values. A cylinder 0.5 inch long, 0.25 inch in diameter and a cylinder 0.390 inch long, 0.147 inch in diameter were machined out of each ingot and disordered by quenching into water from 900 °C. The smaller specimens were used for measurements at high pulsed fields which will be discussed later in this paper. The larger specimens were placed in the apparatus described previously [1] and hysteresis loops for a maximum applied field of 8 000 Oe were measured between 2 °K and about 300 °K. The temperature generally increased slightly during the measurement of a complete loop ; however, loops were obtained at small enough temperature intervals so that corrections could be applied to obtain true isothermal loops. Some of these loops, corrected for demagnetizing fields, are shown in Fig. 1. Using these loops, we plotted curves of magnetization vs. temperature for constant internal field ; some of these are shown in Fig. 2.

It is clear from Figs. 1 and 2 that many of the features of the hysteresis loops and of the magnetization vs. temperature curves vary monotonically with composition. It can be readily observed that with increasing Mn concentration : (1) the

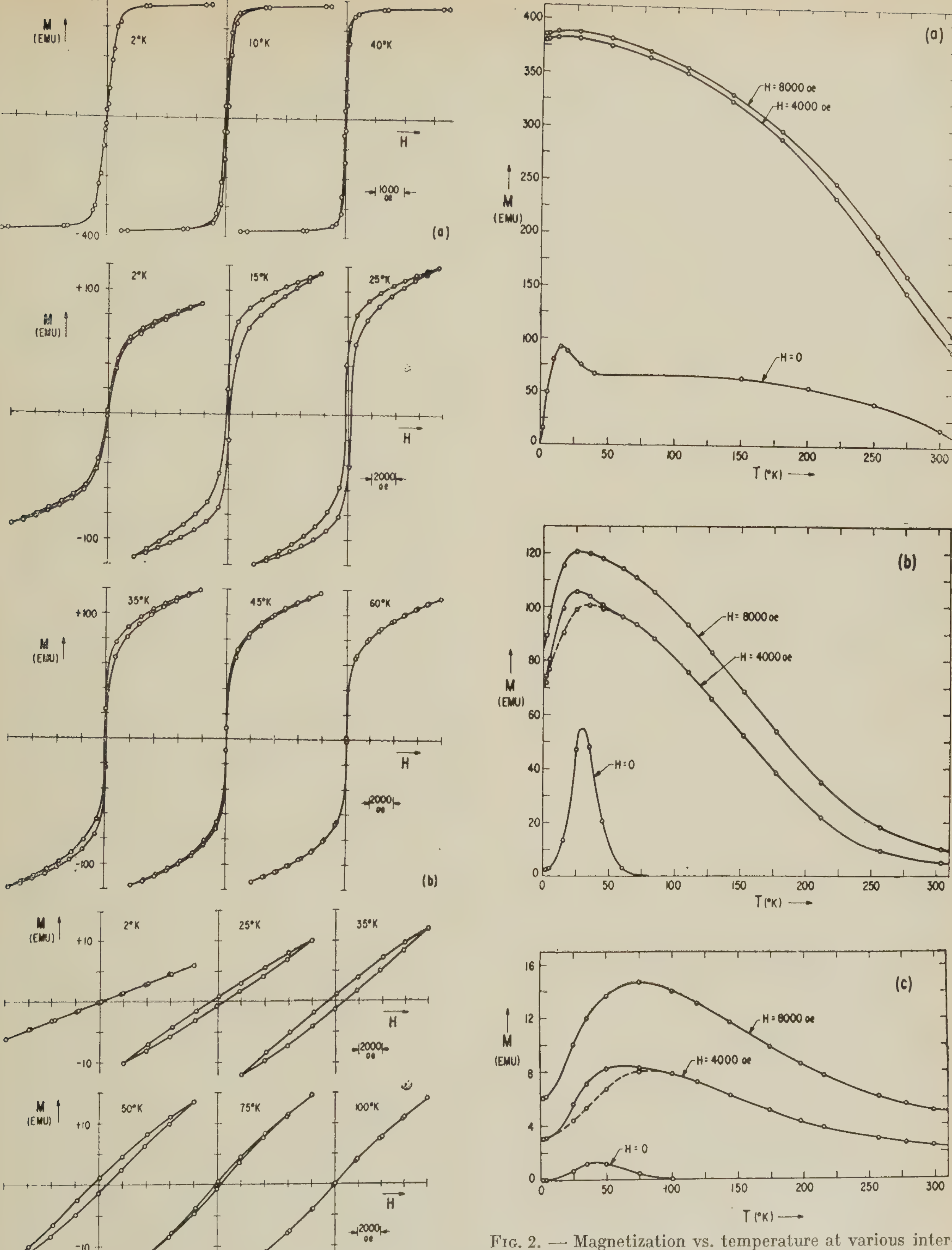


Fig. 1. — Hysteresis loops of magnetization vs. internal field for the alloys of (*a*) 21.6 at % Mn, (*b*) 26.5 at. % Mn (*c*) 31.1 at. % Mn.

Fig. 2. — Magnetization vs. temperature at various internal fields for the alloys of (*a*) 21.6 at. % Mn, (*b*) 26.5 at. % Mn, (*c*) 31.1 at. % Mn. For $H = 4\,000$ Oe, the solid and dashed curves represent the descending and ascending field branches of the hysteresis loops, respectively.

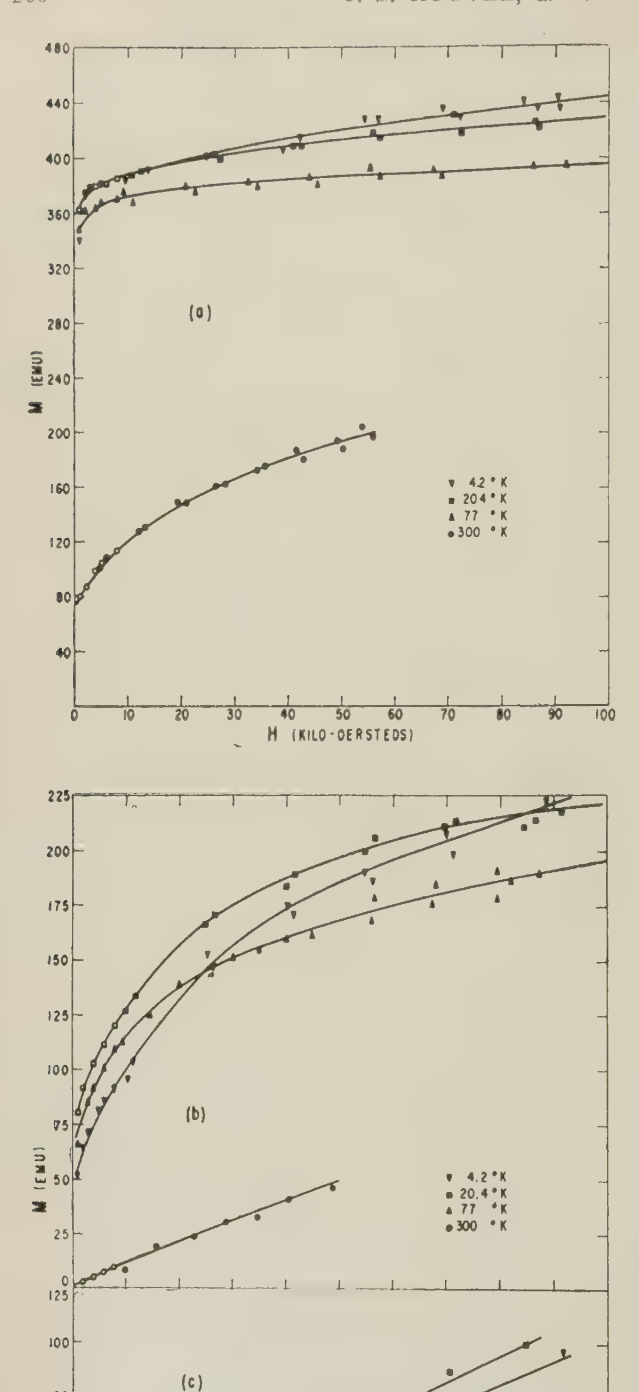


FIG. 3. — Magnetization vs. internal field for the alloys of (*a*) 21.6 at.% Mn, (*b*) 26.5 at.% Mn, (*c*) 31.1 at.% Mn, for pulsed fields (closed points) and steady fields (open points).

remanent magnetization and the magnetization at 8 000 Oe have maximum values at increasing temperatures ; (2) the peak values of these magnetizations decrease ; (3) the relative rise of the magnetization at 8 000 Oe from its value at 0 °K to its peak value increases ; (4) the hysteresis loop at 2 °K changes from an extremely non-linear curve for the 21.6 % Mn alloy to a straight line for the 31.1 % Mn alloy.

The variation of many of the above characteristics with composition is so marked that the 21.6 and 31.1 % Mn alloys appear to be almost at the ferromagnetic and antiferromagnetic extremes in magnetic behavior. There is little doubt from its hysteresis loops and *M* vs. *T* curves that the 21.6 % Mn composition is ferromagnetic with a Curie point just above room temperature. On the other hand, the *M* vs. *T* curves (for finite *H*) for the 31.1 % Mn alloy closely resemble those for a typical antiferromagnet. The 26.5 % Mn alloy, whose magnetic behavior is intermediate between the two extremes, might therefore be considered to be a hybrid ferromagnetic-antiferromagnet. However, even the two end compositions are not so simple magnetically. For instance, the remanent magnetization of the 31.1 % Mn is inescapable evidence that this material has spontaneous magnetization ; the 21.6 % Mn composition exhibits a small but detectable magnetization peak at low temperatures.

The fact that at 8000 Oe the magnetization of all three alloys is still increasing fairly rapidly with field even at very low temperatures was a primary reason for undertaking measurements at considerably higher fields. Magnetization measurements on the three Ni-Mn alloys were carried out at various temperatures for fields up to 100,000 Oe, using a pulsed field technique which will be described elsewhere. Since there was some irreproducibility in the zero correction to the measured magnetization, the high field curves have been drawn to connect smoothly with the results at lower fields. The results are shown in Fig. 3. Some difficulty arose due to the eddy-current heating of the solid cylindrical specimens at very low temperatures where their heat capacities and electrical resistivities were lowest ; the maximum rise in temperature during a pulse was estimated to be about 3 °K. For the 26.5 % Mn alloy, whose low temperature magnetization is very temperature dependent (see Fig. 2*b*), this temperature increase was considered excessive. Hence, in this case, we used a cylindrical samples of filings imbedded in wax for which the estimated temperature rise was less than 1 °K.

It is obvious from Fig. 3 that up to the highest fields of measurement all our specimens are far from complete magnetic saturation. This is true even for the 21.6 % Mn alloy whose behavior at

fields below 8 000 Oe seems predominantly ferromagnetic. After bending over fairly sharply at these moderate fields, its M vs. H for curves 4.2, 20.4 and 77 °K straighten out and continue to rise almost linearly. At 300 °K, which is just below the Curie point of this alloy, there is considerable curvature in its M vs. H curve at very high fields. The M vs. H curves for the 26.5 % Mn alloy at 4.2, 20.4, and 77 °K are all curved even at the highest fields. The M vs H curve for 300 °K is essentially a straight line as would be expected since this temperature is presumably well above the Curie point of this alloy. For the 31.1 % Mn alloy, the M vs. H curve changes gradually from a straight line at 4.2 °K to a distinctly curved line at 77 °K ; for 300 °K the curve is again linear presumably because the alloy is appreciably above its Curie temperature.

The continued increase of the magnetization at low temperature at fields of about 100,000 Oe could be attributed to a ferromagnetic alignment against unusually strong anisotropy forces and/or to a gradual rotation against strong antiferromagnetic forces between atomic moments. The shape of the M vs. H curve for the 21.6 % Mn alloy at 4.2 °K (Fig. 3*a*) suggests that ferromagnetic alignment is virtually complete at 10,000 Oe and that the residual increase of magnetization at higher fields can be associated with the antiferromagnetism of the material. It would appear from Figs. 3*b* and 3*c* that extremely high fields would be required for ferromagnetic saturation of the higher Mn alloys at 4.2 °K.

An additional experiment was recently performed on the 26.5 % Mn alloy. The specimen was cooled from room temperature to 4.2 °K in a field of 5 000 Oe, and a complete hysteresis loop (for a maximum field of 8 000 Oe) was measured at 4.2 °K. This hysteresis loop is shown in Fig. 4 together with the comparable loop for zero field during cooling. The field during cooling was applied in the plus direction, and we note that this has resulted in a shifted loop in which both remanent magnetizations are positive. It follows that the two coercive fields are negative ; both branches of the loop cross the H axis at about — 500 Oe. This hysteresis loop resembles the results obtained by Meiklejohn and Bean [4], [5] for a compact of partially oxidized fine particles of cobalt that has been cooled in a magnetic field. Hysteresis loops that are similarly shifted were recently reported by Lin and Kaufmann [6] for UMn_2 cooled in a magnetic field. Meiklejohn and Bean attributed their results to an exchange interaction across the interfaces between the ferromagnetic cobalt and the antiferromagnetic cobaltous oxide. Applied to the disordered Ni-Mn alloys, this explanation would be consistent with our previous evidence for the coexistence of ferromagnetism and antiferromagnetism in these alloys. If this is the origin of the shifted loop, the strength of the exchange coupling between the ferromagnetically and antiferromagnetically aligned moments is demonstrated by the following experiment. The 26.5 % Mn specimen, after being cooled to 4.2 °K in a 1 000 Oe field, was subjected to pulsed fields up to 140,000 Oe in the direction opposite to the field during cooling ; the shifted loop behavior was not destroyed.

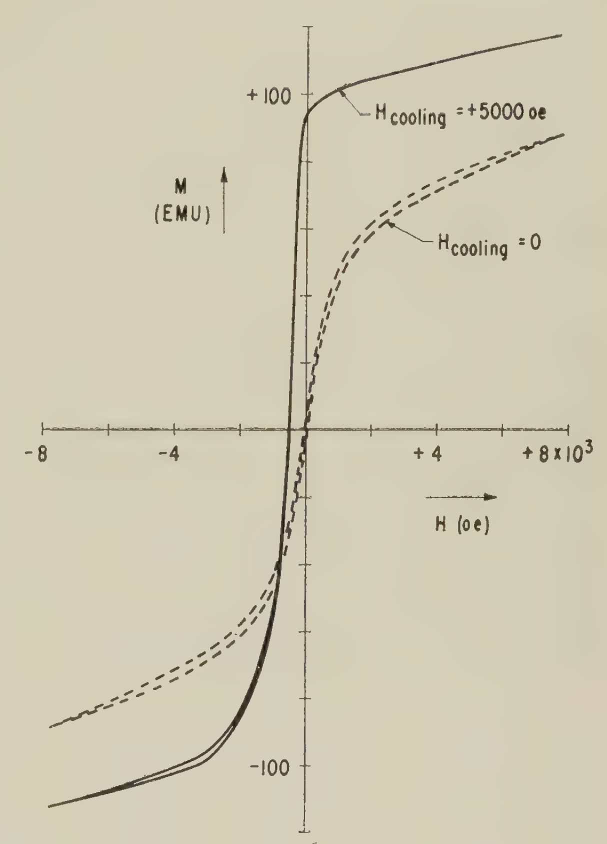


Fig. 4. — Hysteresis loops of magnetization vs. internal field at 4,2 °K for the 26.5 at. % Mn alloy cooled from 300 °K to 4.2 °K in + 5 000 Oe or in zero field.

In summary, we have found that the magnetic properties of disordered Ni-Mn alloys are extremely sensitive to composition (in the vicinity of Ni_3Mn). From hysteresis loops and magnetization vs. temperature curves for moderately high fields, we deduce that with increasing Mn concentration the alloy becomes less ferromagnetic and more antiferromagnetic in its low temperature behavior. Magnetization measurements for very high pulsed fields are consistent with the coexistence of ferromagnetism and antiferromagnetism in these alloys. This interpretation is further supported by the discovery that the hysteresis loop for the 26.5 % Mn specimen at 4.2 °K is displaced from its symmetrical position about the origin when

the specimen is cooled in a magnetic field. A more detailed study of this latter effect is now in progress.

We gratefully acknowledge stimulating discussions with Professor G. W. Rathenau during an extended visit at our Laboratory, and the able assistance of P. E. Lawrence in the pulsed field measurements.

REFERENCES

[1] Kouvel (J. S.), Graham (C. D., Jr.) and Becker (J. J.), *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 518.
[2] Carr (W. J., Jr.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 590.
[3] Sato (H.), Proceedings of the Conference on Magnetism and Magnetic Materials (AIEE, New-York, 1955), p. 119.
[4] Meiklejohn (W. H.) and Bean (C. P.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1413.
[5] Meiklejohn (W. H.) and Bean (C. P.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 904.
[6] Lin (S. T.) and Kaufmann (A. R.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1171.

DISCUSSION

Mr. Artman. — The mechanism proposed by Meiklejohn and Bean for the shifted hysteresis loop in Co-CoO presumes the existence of two separate phases : ferromagnetic Co and antiferromagnetic CoO. You suggest that a similar mechanism may exist in the disordered ab. 5 % Mn alloy. Do you have any evidence for the existence of such separate phases in this Mn alloy ?

Mr. Jacobs. — We may consider the possibility of fluctuations in composition or of fluctuations in degree of order as a source of such phases but the existing experimental evidence casts but little light on these alternatives. The segregation noted in the paper was probably removed (or greatly reduced) by subsequent long annealing and re-quenching, but the shifted loop remained qualitatively the same. It may also be possible to account for the shifted loops without invoking the existence of extended separate phases. Theoretical work on a model containing the interactions noted in the paper is being carried out by Dr. Kouvel. It accounts for a number of features of these quenched Ni-Mn alloys but it is too early to say if it describes a shifted loop.

M. Guillaud. — Nous avons étudié le composé $MnNi_3$ en 1944 (*C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, 614-616). Pour obtenir un état parfaitement ordonné, il faut chauffer cet alliage pendant une longue durée (environ 3 semaines à 470 °C dans nos essais, car le point de transformation est à environ 480 °C). On obtient alors des aimantations de l'ordre de 700.

L'aimantation que vous obtenez, de l'ordre de 400, semble indiquer un état partiellement ordonné.

D'après nos résultats l'état désordonné n'est pas ferromagnétique.

Mr. Jacobs. — All these alloys are disordered ; they have been quenched from 900 °C. We hope to study the influence of ordering on these same samples at a latter date.

SUR L'INTERPRÉTATION DES MESURES D'AIMANTATION DU FER ET DU NICKEL PURS POLYCRISTALLINS AU VOISINAGE DE LA SATURATION

Par Henri DANAN,

Laboratoires Pierre-Weiss, Faculté des Sciences, Strasbourg, France.

Résumé. — Les mesures de l'aimantation au voisinage de la saturation du fer et du nickel purs polycristallins, peuvent s'interpréter à l'aide du terme de susceptibilité paramagnétique superposée calculé par Holstein et Primakoff et du terme classique des rotations, sans qu'il soit nécessaire de prendre en considération un terme en a/H dans la loi d'approche à la saturation. Les expériences de Polley et celles de Kneller sur le nickel sont discutées et interprétées dans le même sens.

Abstract. — Magnetization measurements near saturation for pure polycrystalline iron and nickel may be interpreted by means of the paramagnetic susceptibility calculated by Holstein and Primakoff and the classical rotation term, without it being necessary to keep an a/H term in the law of approach to saturation. Polley's and Kneller's measurements and results on nickel are discussed and interpretated in the same way.

En améliorant la précision des mesures directes d'aimantation par la méthode d'extraction [1], nous avons pu mettre en évidence l'existence de l'aimantation paramagnétique superposée sur le fer et le nickel purs [1, 2, 3] et montrer [4] que cette aimantation paramagnétique superposée satisfait à la théorie de Holstein et Primakoff [5]. De plus, en calculant les courbes d'aimantation nous avons montré [1, 4] que la variation de l'aimantation I, au voisinage de la saturation I_s, s'exprime en fonction du champ intérieur H et en utilisant les termes d'aimantation paramagnétique superposée calculés par Holstein et Primakoff, par :

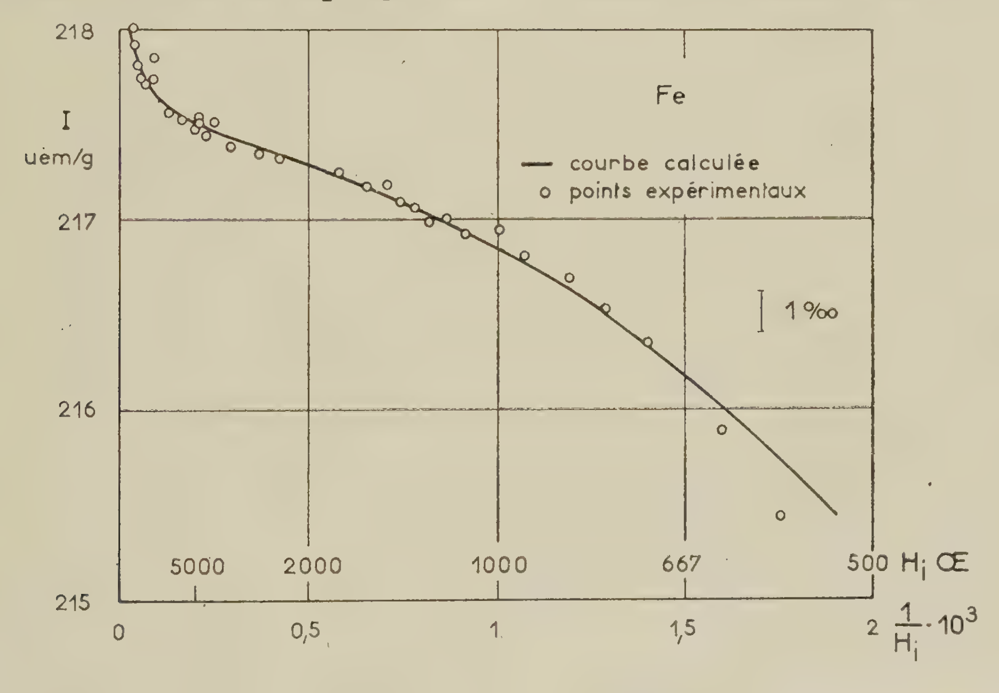


Fig. 1.

$$I = I_s\left(1 - \frac{b}{H^2}\right) + \alpha \left[3\left(\frac{4\pi I_0}{H}\right)^{1/2} + \left(1 + \frac{4\pi I_0}{H}\right) \text{Arc sin}\left(1 + \frac{H}{4\pi I_0}\right)^{-1/2}\right] H \quad (1)$$

pour le fer, et par

$$I = I_s\left(1 - \frac{b}{H^2}\right) + \frac{\alpha_1}{H^{1/2}} . H \quad (2)$$

pour le nickel.

Dans ces formules b représente un coefficient fonction de l'énergie magnétoélastique [6], des constantes d'anisotropie K_1 et K_2 [7] et des interactions entre cristallites [8, 9], I_0 l'aimantation à saturation absolue et α_1 un coefficient fonction de la température qui s'écrit :

$$\alpha = \frac{I_0 - I(0, T)}{I_0} \; \frac{1}{29,4} \; \left(\frac{4\pi\beta I_0}{kT}\right)^{1/2}$$

β désignant le magnéton de Bohr et $I(0, T)$ l'aimantation spontanée à la température de mesure. De plus pour le nickel on a :

$$\alpha_1 = 4\alpha(4\pi I_0)^{1/2}.$$

Sur les figures 1 et 2 on a représenté les variations de l'aimantation I d'un fer et d'un nickel très purs en fonction de $1/H$ pour des champs intérieurs compris entre 500 et 25 000 Oe. Les courbes en

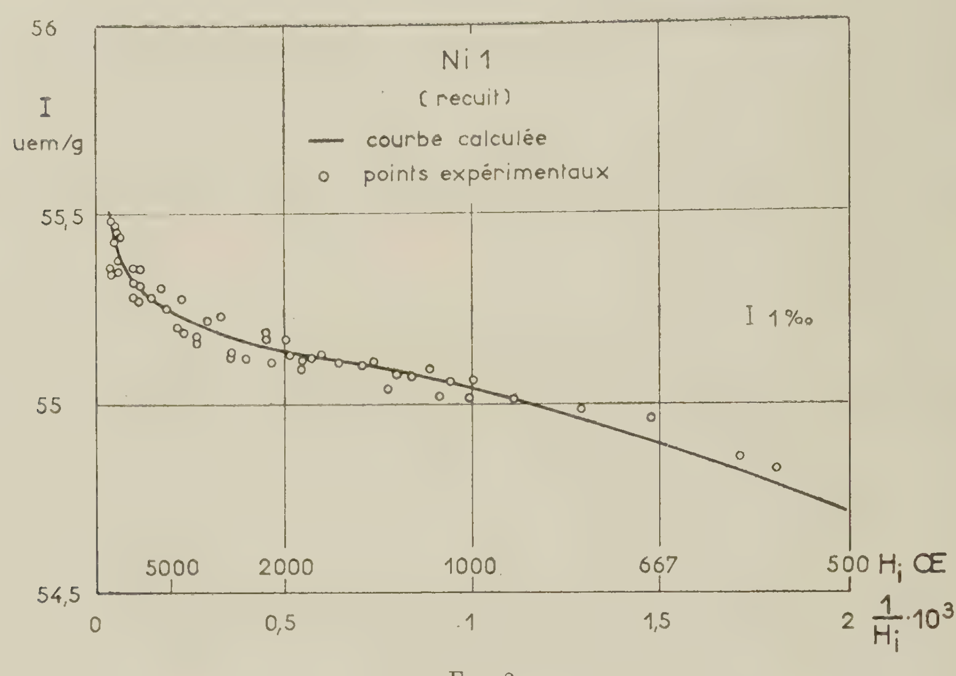


Fig. 2.

trait plein ont été calculées à l'aide de (1) pour le fer et (2) pour le nickel. L'absence de terme en $1/H$ dans ces expressions semble en contradiction avec l'allure quasi-linéaire des courbes représentatives de I, dans un domaine de champ assez étendu. Ceci s'interprète facilement [4] en remarquant que, pour une certaine valeur $1/H_0$ de la variable choisie ici, les courbes $I(1/H)$ présentent un point d'inflexion, au voisinage duquel elles sont approximativement linéaires. Un développement en série permet, dans le cas simple du nickel, de calculer la valeur du coefficient apparent de dureté magnétique ; on trouve

$$a_{\text{app}} = \frac{10\,b}{3\,H_0} \quad \text{avec} \quad H_0 = \left(\frac{8bI_s}{3\alpha_1}\right)^{2/5}.$$

Il semble donc que le terme classique des rotations et le terme d'aimantation paramagnétique superposée puissent suffire pour interpréter complètement les variations de l'aimantation du fer et du nickel purs polycristallins au voisinage de la saturation.

Cependant les mesures effectuées par la méthode des susceptibilités différentielles par Czerlinsky [10] et Kaufmann [11] sur le fer et le nickel, par Polley [12] et plus récemment Kneller [23] sur le nickel s'interprètent bien en posant :

$$\frac{\partial I}{\partial H} = \chi = \frac{A}{H^3} + \frac{B}{H^2} + \chi_0 \tag{3}$$

ou même, lorsqu'on élève la température (Kneller [13]) :

$$\frac{\partial I}{\partial H} = \chi = \frac{A}{H^3} + \frac{B}{H^2} + \frac{C}{H} + \chi_0. \tag{4}$$

Considérons d'abord les mesures de Polley sur le nickel, qui semblent être les plus précises. Polley a représenté ses mesures effectuées entre 200 et 2 400 Oe de champ intérieur, en écrivant (3) sous la forme :

$$(\chi - \chi_0)\, H^3 = A + BH. \tag{5}$$

Cherchons à quelle approximation correspond cette représentation en partant de la formule (2). On en tire

$$\frac{\partial I}{\partial H} = \chi = \frac{2bI_s}{H^3} + \frac{\alpha}{2} H^{-1/2}.$$

Posons

$$\varphi(H) = \chi\, H^3 = 2bI_s + \frac{\alpha_1}{2} H^{5/2} \qquad (6)$$

et montrons que les résultats de Polley peuvent être tout aussi bien représentés par une formule du type (6).

Pour déterminer les constantes $2bI_s$ et α_1 relatives au Ni étudié par Polley, on s'appuie sur la propriété suivante facile à démontrer :

Si une fonction $y(x)$ portée en fonction de $1/x$ présente un point d'inflexion pour une valeur $1/x_0$ de la variable, la courbe définie par $y'_x x^3$ portée en fonction de x admet pour $x = x_0$ une tangente passant par l'origine et dont la pente est égale et de signe contraire à celle de la tangente d'inflexion de $y(x)$ dans le diagramme $(y, 1/x)$.

Or, pour $H_0 = (8bI_s/3\alpha_1)^{2/5}$ les courbes $I(1/H)$ présentent un point d'inflexion, il en résulte que la tangente menée par l'origine à la courbe $\varphi(H)$, touche cette courbe au point d'abscisse H_0, et que sa pente est égale à $10\, bI_s/3H_0$.

Si les résultats de Polley satisfont à (6), on doit pouvoir déterminer $2bI_s$ et α_1 en menant par l'origine la tangente à la courbe expérimentale $\chi\, H^3$

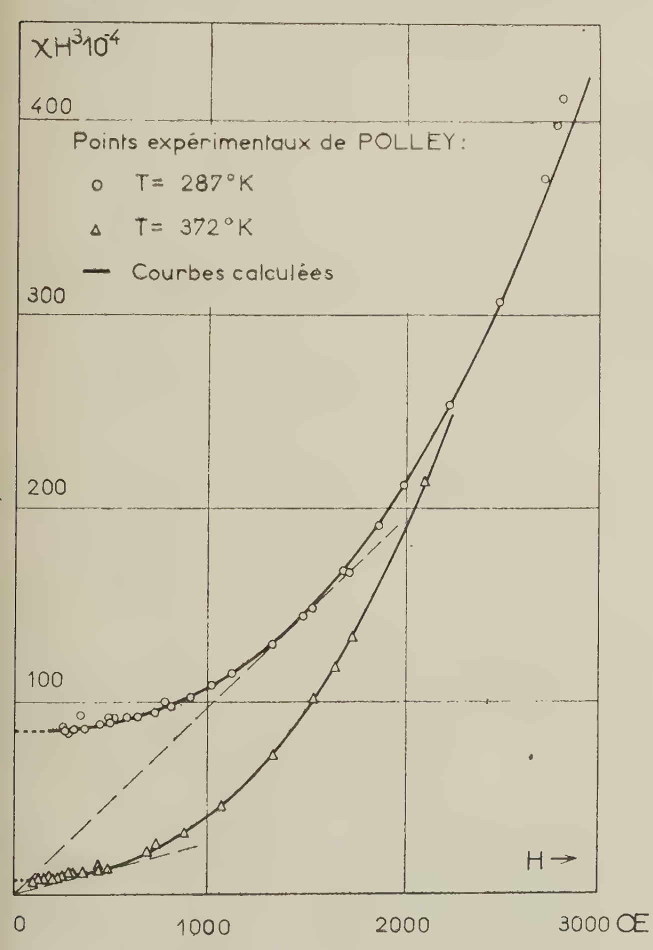


Fig. 3.

en fonction de H (*fig.* 3). On obtient de la sorte pour deux séries de mesures publiées par Polley [12] :

$T = 287$ °K : $2bI_s = 85.10^3/\text{cm}^3$, $\alpha_1 = 14{,}5.10^{-3}/\text{cm}^3$;

$T = 372$ °K : $2bI_s = 9.10^3/\text{cm}^3$, $\alpha_1 = 20{,}4.10^{-3}/\text{cm}^3$.

Les écarts entre les points expérimentaux de Polley et les courbes calculées à l'aide des valeurs ci-dessus sont du même ordre que les erreurs d'expériences indiquées par Polley.

Si l'on cherche à quelles conditions doivent satisfaire A, B et χ_0 pour que (3) représente au mieux $\varphi(H)$ dans l'intervalle de champ étudié, on trouve :

1° Que A, B et χ_0 dépendent des limites de l'intervalle de champ utilisé. H_1 et H_2 désignant ces limites, on obtient en posant $h = (H_1 + H_2)/2$

$$\chi_0 = \frac{5}{16}\frac{\alpha_1}{h^{1/2}}. \qquad (7)$$

2° Pour un intervalle moyen de 200 à 2 400 Oe, B et A s'expriment approximativement par :

$$B = 0{,}75\left(\frac{5}{16}\right)^4 \frac{\alpha_1^4}{\chi_0^3}, \quad A = 2bI_s - 0{,}15\left(\frac{5}{16}\right)^6 \frac{\alpha_1^6}{\chi_0^5}. \qquad (8)$$

La relation (7) montre que si h varie peu, χ_0 doit avoir sensiblement la même variation thermique que α_1, c'est-à-dire celle prévue par Holstein et Primakoff [3]. A la température de 287 °K, avec $2bI_s = 85.10^4/\text{cm}^3$ et $\alpha_1 = 14{,}5.10^{-3}/\text{cm}^3$, les

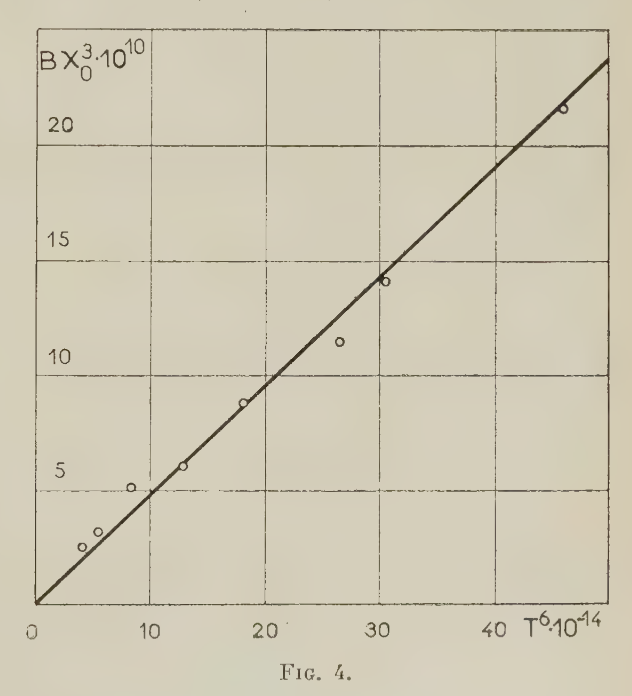


Fig. 4.

relations (7) et (8) permettent de calculer pour 1 cm³ : $\chi_0 = 1{,}26.10^{-4}$, $A = 81{,}7.10^4$ et $B = 143$ en bon accord avec les valeurs

$\chi_0 = 1{,}3.10^{-4}$, $A = 82.10^{4}$ et $B = 145$ déterminées expérimentalement par Polley.

De plus la première des relations [8] montre que le produit $B\chi_0^3$ doit être proportionnel à α_1^4 ; or, si la variation de l'aimantation spontanée du Ni entre 0 et 135 °C est proportionnelle à T^2, il en résulte [1, 4] que α varie comme $T^{3/2}$ et donc $B\chi_0^3$ comme T^6. C'est ce qu'on vérifie assez bien dans l'intervalle de températures exploré par Polley. Sur la figure 4 on a porté $B\chi_0^3$ mesuré par Polley en fonction de T^6. On obtient une droite passant par l'origine et de coefficient angulaire $m = 47.10^{-26}$, alors qu'on peut, à partir de l'expression de B donnée en (8) et des valeurs de α_1 à 287 et 372 °K, calculer $m = 52.10^{-26}$. Compte tenu des erreurs multiples qui affectent cette vérification on peut estimer que l'accord est assez bon.

Enfin cette interprétation permet de comprendre pourquoi Polley n'a pu déterminer de valeur de B aux basses températures alors que ce coefficient semble croître lorsque la température diminue. En effet α_1 diminuant avec la température, il faut aller dans des champs notablement plus élevés que ceux utilisés par Polley pour remarquer une courbure appréciable sur les courbes $\varphi(H)$. Ceci explique que dans les expériences de Polley aux basses températures et au delà du domaine de susceptibilité initiale le produit χH^3 semble rester constant.

En ce qui concerne le terme C/H de la relation (4), on voit qu'il ne fait que traduire un développement plus complet de l'expression donnée en (6). Il résulte des considérations ci-dessus que la fonction $\varphi(H)$ peut être approchée par un développement limité, soit local, qui n'est pas intéressant ici, soit — ce qui est notre cas, — général (méthode de lissage par les fonctions entières ou les polynômes de Legendre). On peut montrer que les coefficients χ_0, C, B et A de ce développement sont toujours tels que l'on ait :

$$A = 2bI_s - n\,\alpha_1\,h^{5/2}, \qquad Bh = p\,\alpha_1\,h^{5/2},$$

$$Ch^2 = q\,\alpha_1\,h^{5/2}, \qquad \chi_0\,h^3 = r\,\alpha_1\,h^{5/2},$$

n, p, q, r étant des coefficients numériques. On déduit immédiatement des deux dernières égalités :

$$\chi_0 = sC$$

avec

$$s = \frac{r}{q}\cdot\frac{1}{h}.$$

C'est la relation trouvée empiriquement par Kneller au cours de ses mesures effectuées sur le nickel dans des champs intérieurs compris entre 200 et 1 200 Oe et pour des températures supérieures à 150 °C. Les données numériques publiées sont insuffisantes pour permettre un calcul précis de s ; toutefois en faisant certaines approximations on peut, par la méthode qui a permis de déterminer A et B, et pour $h \simeq 700$ Oe évaluer $s \simeq 25.10^{-4}$. La valeur déterminée expérimentalement par Kneller est $s = 32.10^{-4}$.

Il faut enfin souligner qu'on ne peut représenter (6) et, par suite, satisfaire correctement aux résultats expérimentaux à l'aide d'un développement à 4 constantes A, B, C et χ_0, dans un domaine étendu de températures : un tel développement ne s'applique que dans des intervalles assez restreints. Pour obtenir un accord satisfaisant : si α_1 est petit (expériences de Polley, de Kneller aux basses températures) il faut poser $C \simeq 0$; si α est grand (températures élevées) on a une meilleure représentation de (6) en posant $A \simeq 0$ (ce qui est justifié expérimentalement puisque $2bI_s$ est très petit) et en introduisant le coefficient C. Ceci correspond très exactement aux résultats expérimentaux de Kneller [13].

On peut donc tirer les conclusions suivantes :

1) Il n'est pas nécessaire d'introduire un terme en $1/H$ pour interpréter les variations de l'aimantation du fer et du nickel purs polycristallins au voisinage de la saturation.

2) Il n'existe pas de contradiction réelle entre les mesures directes d'aimantation et les mesures de susceptibilités différentielles, puisque, dans la limite de la précision expérimentale, les formules données par les différents auteurs pour interpréter leurs mesures ne sont pas incompatibles avec l'expression que nous avons établie pour rendre compte des résultats obtenus à partir de nos mesures directes d'aimantation.

3) D'après les résultats déduits des expériences de Polley et d'un point particulier des expériences de Kneller, il semble que l'expression trouvée pour la variation de l'aimantation du nickel soit encore valable pour des températures assez voisines de la température de Curie. Nous pensons pouvoir vérifier ce point prochainement par des mesures d'aimantation dans ce domaine de température.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DANAN (H.), *Thèse*, Strasbourg, 1958.
[2] DANAN (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 73.
[3] DANAN (H.) et MEYER (A. J. P.), Communication au Colloque National de Magnétisme, Strasbourg, juillet 1957.
[4] DANAN (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 401.
[5] HOLSTEIN (T.) et PRIMAKOFF (H.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1098.
[6] BECKER (R.) et POLLEY (H.), *Ann. Physik*, 1940, **37**, 534.
[7] DANAN (H.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1822.
[8] HOLSTEIN (T.) et PRIMAKOFF (H.), *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 388.
[9] NÉEL (L.), *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 193.
[10] CZERLINSKY (E.), *Ann. Physik*, 1932, **18**, 89.
[11] KAUFMANN (A. R.), *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1142.
[12] POLLEY (H.), *Ann. Physik*, 1939, **36**, 625.
[13] KNELLER (E.), Beiträge zum Ferromagnetismus, Springer Verlag, Berlin, 1956, p. 82.

DISCUSSION

Mr. Meiklejohn. — Since the nickel used in the measurements is a cast material, could it be possible that the nickel contains cavities and that the paramagnetic term is due to the saturation of the material in the neighborhood of the cavities.

M. Danan. — Le nickel utilisé est un nickel Johnson Matthey de haute pureté (impuretés totales 0,015 %) étiré en tiges de 4 mm de diamètre dans lesquelles ont été taillés les ellipsoïdes. Les mesures effectuées ont permis de constater que s'il existe des cavités leur volume total est négligeable. De toute façon, l'existence de telles cavités conduirait à un terme en a/H dans la loi d'approche comme l'a montré L. Néel, et non à un terme d'aimantation paramagnétique superposée. Le fait que le terme en a/H disparaît dans l'expression de la loi d'approche est un argument supplémentaire en faveur de l'absence de cavités dans le nickel étudié.

Mr. Foner. — In an earlier publication [1], the ferromagnetic Hall effect was employed to examine the approach to magnetic saturation in Armco iron. The method described in that publication employed the phenomenological equation $e_H = R_0 H + R_1 M$, where e_H is the Hall voltage per unit current per unit thickness, H is the internal magnetic field, M is the magnetization and R_0 and R_1 are constants evaluated from the measurements. In some materials R_1 is very large, so that by measuring e_H one can examine M as a function of H with high precision by an electrical method. One of the advantages of this method over the usual flux measurement techniques is that any part of M which is a linear function of H is automatically included in the $R_0 H$ terme. When the remaining field dependent part of M was compared with those of Steinhaus, Kussman and Schoen [2] quantitative agreement was obtained. At that time we noted that an (a/H) dependence was present at low fields, but that for H above 5 kilo-oersteds a large deviation from this behavior was observed. No other data were available at the higher fields to compare with the Hall results at that time. Since these results do not involve the large linear term in H, and appear to follow your recent data it would be interesting to see how well they compare.

[1] Foner (S.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1648.
[2] Steinhauss, Kussman and Schoen, *Physik Z.*, 1937, **38**, 77.

M. Danan. — Il ressort des expériences faites sur le fer et le nickel [1] que le terme de susceptibilité paramagnétique superposée n'est pas linéaire en H, mais est représenté par une fonction plus compliquée dans le cas du fer en particulier [2]. Il en résulte que la méthode que vous avez utilisée ne peut rendre compte correctement de la variation de l'aimantation au voisinage de la saturation et que la variation du terme $R_1 M$ est encore affectée par celle de l'aimantation paramagnétique superposée, ce qui expliquerait une apparence de loi en a/H comme dans les résultats ci-dessus exposés et pour des champs compris entre 1 000 et 6 000 Oe suivant les matériaux utilisés et les conditions expérimentales. Ceci expliquerait également les déviations que vous avez observées dans les champs plus élevés. Par contre au voisinage du point de Curie, où on s'attend à ce que la susceptibilité paramagnétique superposée soit indépendante du champ, votre méthode pourrait donner de bons résultats.

[1] Danan (H.), *Thèse*, Strasbourg, 1958.
[2] Holstein (T.) et Primakoff (H.), *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1098.

RAPPORT SUR LES RECHERCHES MAGNÉTIQUES EFFECTUÉES PENDANT CES DERNIÈRES ANNÉES EN ITALIE

Par Giorgio MONTALENTI,
Institut Électrotechnique National " Galileo Ferraris ", Turin, Italie.

Résumé. — On donne un aperçu des recherches principales qui ont été entreprises en Italie pendant ces dernières années sur le ferromagnétisme. Au sujet des couches minces, on a montré que l'intensité d'aimantation en fonction de l'épaisseur est plus petite que la valeur prévue par la théorie. On a accompli plusieurs travaux sur le traînage magnétique, en particulier ceux qui établissent une correspondance entre le frottement intérieur mécanique et magnétique causé par les frontières entre grains ; la théorie est en bon accord qualitatif avec les faits expérimentaux. Sur les phénomènes d'hystérésis, on a généralisé le modèle de Preisach et l'on démontre que, lorsqu'un cycle d'hystérésis et la courbe de première aimantation sont donnés, on peut prévoir un parcours quelconque de la courbe J — H. D'autres études ont été faites sur l'effet Barkhausen. En particulier, on a pu prévoir la courbe de la densité spectrale du « bruit de Barkhausen », lorsque la forme d'une impulsion singulière est donnée ; l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant. D'autres travaux ont été exécutés dans le but d'employer les ferrites dans des guides d'onde, pour obtenir des atténuateurs non réciproques.

Abstract. — In this communication we give a survey of the main fields of research in ferromagnetism made in Italy during the last few years. It has been shown that in thin films the intensities of magnetization at various film thicknesses are lower than the theoretical values. Some work has been done on magnetic viscosity : in particular, it was shown that there is a magnetic after-effect associated with mechanical relaxation due to grain boundary slip ; the theory is in qualitative agreement with the experimental data. In the theory of hysteresis, the Preisach model has been generalized and it has been proved that all possible J — H curves for a given material can be deduced from the magnetization curve and the saturation hysteresis loop. Other research was done on the Barkhausen effect. In particular, the energy spectrum of Barkhausen noise can be predicted from the shape of a single pulse ; the agreement between the theory and the experimental data is satisfactory. The use of ferrites in waveguides as non-reciprocal attenuators has also been investigated.

Les laboratoires italiens où l'on s'occupe des recherches qui font l'objet du présent rapport sont : l'Institut de Physique de l'Université de Ferrara et une section de l'Institut Électrotechnique National Galileo Ferraris. Les recherches effectuées par d'autres auteurs sur le même sujet dans des laboratoires différents ont toujours eu un caractère tout à fait occasionnel.

Pour des raisons de commodité et de clarté il convient de diviser le rapport selon les sujets de travail plutôt qu'en suivant un critère chronologique. Plus précisément on exposera les sujets suivants : propriétés magnétiques des couches minces ; traînage magnétique ; effet Barkhausen ; hystérésis.

a) **Couches minces.** — Les études sur les propriétés des couches minces ferromagnétiques ont été effectuées par le Professeur Drigo à l'Institut de Physique de l'Université de Ferrara. On discute encore pour savoir si un réseau d'atomes ferromagnétiques, ayant deux dimensions seulement, peut ou ne peut pas être ferromagnétique, c'est-à-dire présenter une aimantation spontanée. Une théorie avancée par Klein et Smith [1] nous porte à répondre affirmativement à cette question, en prévoyant toutefois une diminution sensible de l'aimantation spontanée avec l'épaisseur de la couche, et cela à partir d'une centaine de couches atomiques. Les mesures effectuées dans ce but par Drigo [2], qui utilise une balance de torsion très sensible dans le vide, ont eu le double but de déterminer la température de Curie à laquelle les diverses couches, d'épaisseurs différentes, cessent d'être ferromagnétiques, et de mesurer l'aimantation spontanée de ces couches à la température ambiante. Les résultats rapportés à la figure 1 montrent une diminution de la température de Curie avec l'épaisseur, en bon accord avec les théories de Klein et de Smith, tandis que l'aimantation spontanée, bien qu'elle diminue avec l'épaisseur, reste systématiquement plus grande que le prévoit la théorie. La question fondamentale de savoir si un réseau à deux dimensions est ferromagnétique, comme le laisseraient prévoir aussi les plus récents calculs de Chang [3], est restée toutefois sans confirmation à cause de la sensibilité insuffisante des dispositifs de mesure. Dans un autre travail le même auteur [4] démontre que les couches de fer, cobalt, nickel, d'une épaisseur de 10^{-5} cm présentent des anomalies dans l'effet Barkhausen,

dans la magnéto-résistance, dans la courbe de première aimantation, dans les figures de Bitter-Elmore.

b) **Traînage de diffusion.** — CALCUL DE LA CHALEUR D'ACTIVATION. — De nombreux travaux [5], [6], [7] effectués à l'I. E. N. G. F. ont été consacrés à l'étude du traînage magnétique causé par la diffusion d'atomes interstitiels dans des structures cristallines cubiques centrées. Quelques-uns de ces travaux ont été exécutés dans le but de confirmer l'équivalence entre le traînage magnétique et le frottement mécanique interne. Fast et Meyjering [9], Dijkstra et Sladek [10] ont étudié la diffusion d'azote interstitiel dans les alliages de fer, en mesurant l'amortissement d'oscillations mécaniques, et ils ont trouvé que l'azote diffuse en partie comme dans le fer pur, et en partie avec une chaleur d'activation plus élevée.

Sur la base de ces résultats on a pensé examiner ce qui se passe dans le traînage magnétique. En expérimentant sur du fer silicium on a conclu que même ici une partie du carbone diffuse comme dans le fer pur, et une partie avec une chaleur d'activation plus élevée. Étant donné l'étroite analogie entre le frottement interne mécanique et le traînage magnétique on a estimé opportun de tenter une interprétation [7] des faits plutôt que de répéter les expériences de traînage magnétique sur les mêmes alliages.

Considérons un réseau cristallin cubique centré comme constitué par des sphères rigides de diamètre atomique égal à celui de l'atome qui constitue la matrice comme il est dessiné à la figure (2A) dans le cas du fer. Dans une maille élémentaire il reste des interstices vides. Pour qu'un atome interstitiel « entre » dans un interstice il est nécessaire que les atomes voisins représentés par deux sphères s'écartent. Il se produira ainsi une énergie de déformation élastique.

Dans le cas du carbone diffusant dans le fer l'allongement relatif ε_f nécessaire pour que l'atome de carbone puisse « entrer » dans l'interstice, sera :

$$\varepsilon_f = \frac{1,60 - 0,38}{2,86}. \qquad (1)$$

La diffusion des atomes interstitiels intervient à volume constant. Dans le calcul de l'énergie on doit par conséquent considérer seulement l'énergie de distortion élastique causée par l'atome interstitiel qui « entre » dans l'interstice. Cette énergie rapportée à une molécule gramme et à un volume égal à une maille vaut :

$$Q \simeq G.\varepsilon_f^2.N.a^3.A \qquad (2)$$

où N est le nombre d'Avogadro, a^3 le volume d'une maille élémentaire, A l'équivalent mécanique de la chaleur, G le module de cisaillement, ε_f l'allongement causé par l'atome interstitiel. En tenant compte de la formule (1) et en appliquant la formule (2) au cas du carbone qui diffuse dans le fer on obtient : $Q = 27\,000$ cal/at.g. Si l'on tient compte des approximations introduites par le calcul, ce résultat indique que la voie suivie n'est pas erronée. Il est donc utile d'étendre ce modèle au cas d'atomes interstitiels qui diffusent dans des alliages ayant une structure cubique à corps centré. En examinant les faits rapportés dans la littérature on peut observer en effet que la chaleur d'activation de diffusion d'un atome interstitiel est d'autant plus grande que la différence entre le diamètre atomique de l'atome constituant la matrice et le diamètre atomique de l'atome de substitution abstraction faite de son signe.

Considérons maintenant la figure (2B). Elle correspond à une section le long d'un plan 110 d'une maille élémentaire ayant un atome de substitution de diamètre atomique supérieur à celui des autres atomes constituant la matrice. Comme on peut le constater les sites $\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$ (sur les arêtes) sont élargis par rapport à ceux de la figure (2a). Les sites $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ au centre des faces sont au contraire rétrécis par rapport à ceux de la figure (2a). Plus

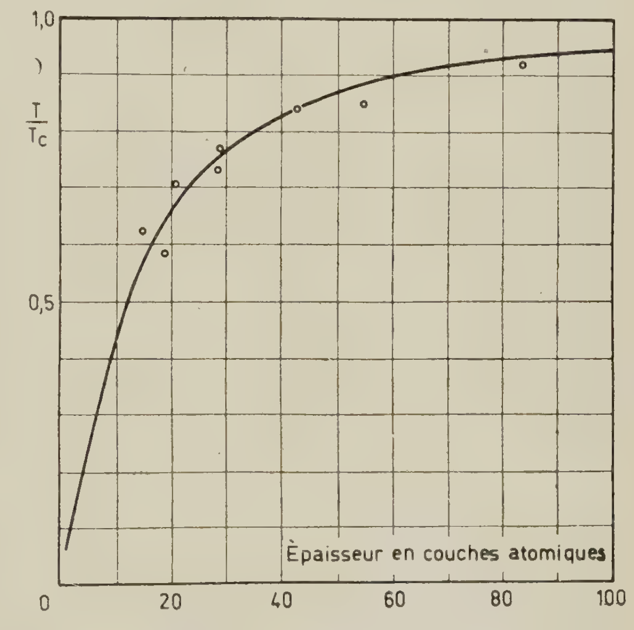


FIG. 1. — Variation de la température de Curie en fonction de l'épaisseur des couches minces selon Klein et Smith. Les points représentent les données expérimentales obtenues par Drigo sur des couches de Fe-Co-Ni.

précisément, en supposant toujours valable le modèle de sphères proposé, le raccourcissement ou l'allongement des sites est égal à la différence ΔR entre les diamètres atomiques d'un atome de la matrice et d'un atome de substitution. Sur cette base on peut calculer simplement le surplus de la

chaleur d'activation pour un atome interstitiel diffusant dans un alliage du fer [7]. Les calculs de la chaleur d'activation dans les processus de diffusion

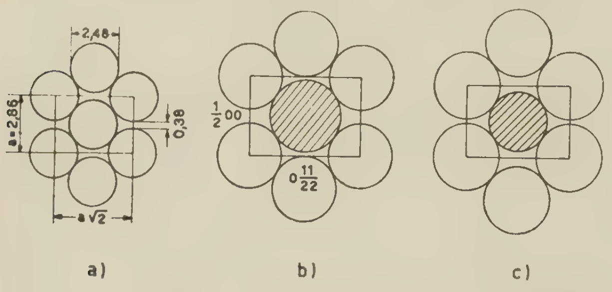


Fig. 2. — Section sur le plan (110) d'un élément c. c. c. de fer α. a) Fer pur. b) Alliage de fer avec un atome de substitution plus grand au centre de l'élément. c) Alliage du fer avec un atome de substitution plus petit au centre de l'élément.

ont été repris rigoureusement par A. Ferro [8] et les résultats sont rapportés dans le tableau I. Comme on le voit, l'accord est très satisfaisant.

TABLEAU I

Valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie d'activation

Diffusion de	Énergie d'activation cal/mole — Théorique	Expérimentale
H en α Fe	1 300	3 200
C en α Fe	25 000	20 400
N en α Fe	22 000	18 200
B en α Fe	25 000	17 900
N en α Fe, Mn 0,5 %	18 550	18 700 *
N en α Fe, Cr 0,5 %	19 300	19 700 *
N en α Fe, V 0,5 %	21 000	22 000 *
N en α Fe, Mo 0,5 %	22 800	21 400 *
C en α Fe, Si 6,5 %	20 200	23 300 *
C en Ta	42 000	39 600
N en Ta	35 000	37 500
O en Ta	29 000	25 800
N en Ta	22 000	35 100
O en Ta	19 000	28 000
N en Tb	20 000	38 600
O en Tb	17 000	27 600
N en Mo	55 000	53 000

Références : Ferro (A.), *J. Appl. Physics*, 1957, **2**, 895. Ferro (A.) et Montalenti (G.), *Ricerc. Scient.*, XXV, 1955, **11**, 3070.

(*) Calculée comme surplus de la chaleur d'activation en relation avec les valeurs expérimentales relatives aux atomes de carbone diffusant dans du fer pur.

Vérification de la théorie de Néel sur le trainage de diffusion. — On sait qu'on doit à L. Néel [11], [12] la théorie fondamentale du traînage de diffusion. Si l'on fait les mesures point par point la théorie prévoit deux expressions différentes du champ de traînage, selon qu'il s'agit d'une paroi à 180° ou à 90°. P. Brissonneau [13] le premier a vérifié expérimentalement la forme de la courbe du champ de traînage dans le cas où l'on expérimente sur une substance constituée par beaucoup de domaines. Il conclut que les courbes expérimentales du champ de traînage peuvent être interprétées comme dues en partie au mouvement des parois à 180° et en partie au mouvement des parois à 90°. Dans un travail [14] en cours de publication Biorci, Ferro et Montalenti reprennent la question et démontrent comment les parois à 180° donnent aussi en fonction de l'intensité d'aimantation une contribution au champ de traînage semblable à celle des parois à 90°. En effet, au-dessus d'un champ critique naît une instabilité dans la paroi de Bloch. La condition d'équilibre serait définie sans équivoque si pour chaque valeur de H il y avait une seule valeur de u où u est le déplacement de la paroi. Une simple observation de la figure 3 montre que cela se vérifie seulement pour $H < H_1$ et pour $H > H_2$ alors que, pour des valeurs intermédiaires correspondent trois valeurs de u à la même valeur de H (points 1, 2, 3 de la figure 3).

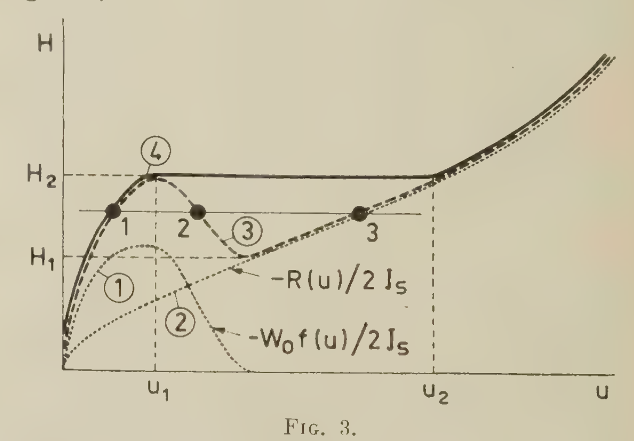


Fig. 3.

Courbe (1) : Champ de traînage.
Courbe (2) : Courbe d'aimantation dans l'absence de carbone.
Courbe (3) : Somme de (1) + (2).
Courbe (4) : Déplacement effectif de la paroi en fonction du champ.

Pour déterminer laquelle des trois valeurs de u sera effectivement atteinte par la paroi il suffit de se rapporter à l'aspect physique de la question. Pour des valeurs de champ inférieures à H_2 la paroi se déplace de $u = 0$ vers les u croissants sans pouvoir rejoindre les points 2 et 3. Une fois atteint la valeur H_2 la paroi se déplace jusqu'à une position d'équilibre qu'elle occuperait avec cette valeur de champ appliqué, même en l'absence de carbone interstitiel. Le mouvement de la paroi est alors défini par la courbe à trait épais de la figure 3.

On a exécuté de nombreuses expériences pour confirmer cette hypothèse. En particulier, en variant le rapport entre les parois à 180° et celles à 90° au moyen d'une tension mécanique, on trouve

que la première partie de la courbe du champ de traînage est identique à celle de la substance non sollicitée tandis que la seconde partie varie.

3. **Traînage magnétique à haute température.** — Les premières études sur le traînage magnétique à haute température sont dues à Fahlenbrach [15], [16]. Il observe, dans le fer silicium, des bandes de traînage autour de 50° et de 450 °C. Quatre causes de frottement mécanique interne sont indiquées dans la littérature : atomes interstitiels, joints des grains, couples d'atomes, dislocations. Le but d'un travail en cours de publication [17] consiste à observer s'il existe un traînage magnétique aux limites des grains. Dans ce but on a étudié des échantillons de fer de diverses provenances et on a observé que tous, aux alentours de 460°, présentent une variation de perméabilité de l'ordre de 4 %, un moment après la désaimantation. Si l'on examine la valeur du traînage en fonction de l'accroissement du champ magnétique de mesure (les expériences étaient exécutées en champ alternatif), on observe que le traînage lui-même demeure pratiquement constant. On sait qu'il doit décroître rapidement avec le champ s'il est dû à la diffusion d'atomes interstitiels. On a donné des faits une interprétation valable pour les parois à 90°, qui conduit à une équation analogue à celle donnée par Néel pour le traînage de diffusion. Seule la forme du champ du traînage est différente. C'est en effet une fonction qui passe par l'origine et croît linéairement avec le déplacement u de la paroi. Le champ de traînage calculé est en accord direct avec celui observé. Lorsqu'on exécute les expériences avec des substances constituées par peu de cristaux, le traînage possède les caractères spécifiques du traînage de diffusion.

c) **Hystérésis.** — Comme l'on sait, les phénomènes d'hystérésis peuvent être formellement représentés avec le schéma de Preisach [18]. Chaque élément de volume de la substance est caractérisé par un cycle rectangulaire asymétrique de côtés a et b les côtés parallèles à l'axe des H valent $+ J_s$ et $- J_s$. Considérons la figure 4*a* : elle représente un matériau désaimanté. Quand le champ H externe croît tous les éléments de volume aimantés négativement pour lesquels $a < H$ passeront à une aimantation positive (*fig.* 4*b*). Lorsque le champ est réduit de la valeur H à la valeur H_1 tous les éléments aimantés positivement qui ont $b < H_1$ passeront à une aimantation négative (*fig.* 4*c*). Il est facile de reconnaître qu'à n'importe quel chemin de H correspond une surface bien déterminée dans le plan (a, b). On peut maintenant définir une fonction $\varphi(a, b)$ qui représente la probabilité de trouver un élément de volume caractérisé par la possession d'un cycle de côtés a, b. Cette fonction doit satisfaire à la condition suivante :

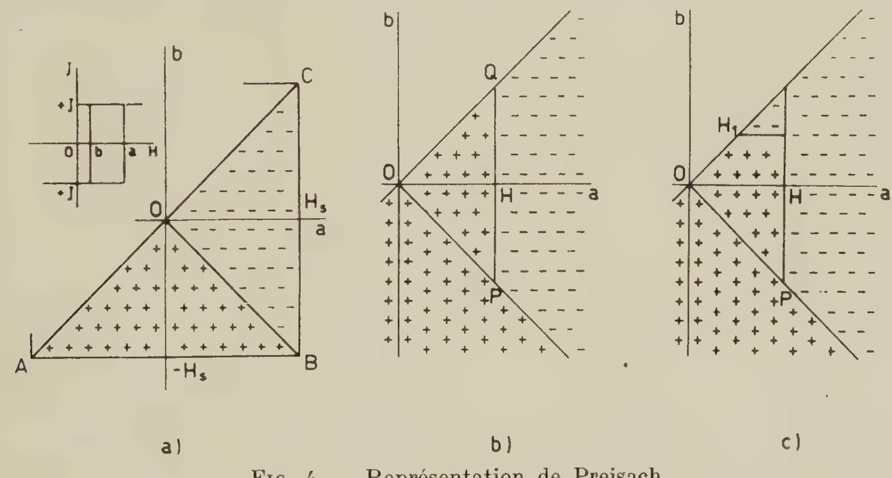


Fig. 4. — Représentation de Preisach.

a) Substance désaimantée.
b) Subtance dans un point de la courbe de première aimantation.
c) Substance dans un point de la branche supérieure du cycle d'hystérésis.

$$J = 2\, J_S \int_S \varphi(a, b) . \mathrm{d}a . \mathrm{d}b$$

où S est la surface du plan (a, b) qui correspond à un chemin donné du champ H. Il est clair qu'une fois la fonction $\varphi(a, b)$ connue on peut calculer l'intensité d'aimantation causée par n'importe quelle variation de H. L. Néel [19] et Lliboutry [20] ont appliqué avec un remarquable succès ces considérations à l'étude des phénomènes magnétiques en champ faible (zone de Rayleigh). Ces auteurs postulent en substance $\varphi(a, b) =$ constante dans une région assez étroite autour de l'origine du plan. Plus récemment, R. Feldtkeller et A. Wilde [21] étudient d'autres propriétés, anomalies des cycles, susceptibilité réversible, en proposant une forme con-

venable du type répartition de Gauss pour $\varphi(a, b)$. Biorci et Pescetti [22] de l'I. E. N. G. F. résolvent au contraire un problème différent : étant donné un certain nombre de faits expérimentaux, ils cherchent à obtenir pour un matériau magnétique, la fonction $\varphi(a, b)$. Une fois connue cette fonction $\varphi(a, b)$, il est possible de prévoir la valeur de l'intensité d'aimantation pour n'importe quelle variation de H. Pour résoudre le problème dessinons la courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis à saturation de la substance. Sur le plan (a, b) au parcours de H pour le tracé de la courbe de première aimantation correspond le triangle OPQ (*fig.* 4*b*). Dans le champ H croissant, la variable indépendante est a. Donc l'intensité d'aimantation considérée en fonction de a est :

$$J(a) = 2\, J_S \int_{OPQ} \varphi(a, b).da.db$$

et comme les lignes OP et OQ ont pour équation $b = a$; $b = -a$, l'intégrale devient :

$$\frac{J(a)}{2\, J_S} = \int_0^a da.\int_{b=-a}^{b=a} \varphi(a, b)\, db.$$

En dérivant par rapport à a on aura :

$$f(a) = \int_{-a}^{a} \varphi(a, b).db$$

$f(a)$ n'est autre que la dérivée par rapport au champ de la courbe de première aimantation qui, par

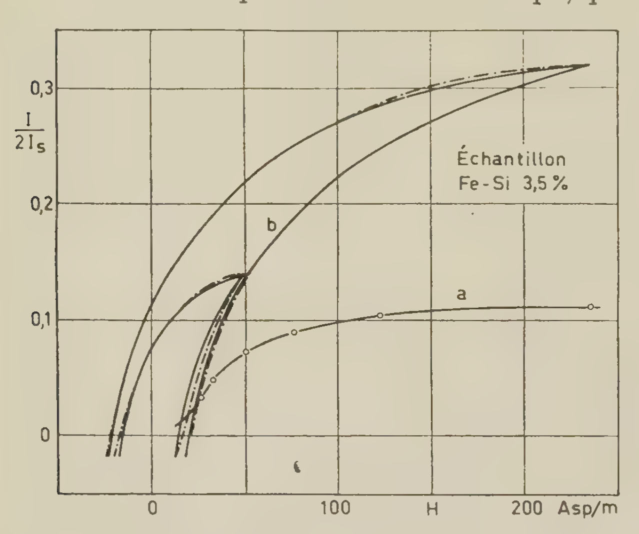


Fig. 5. — Échantillon de Fe-Si à 3,5 % de Si.
Courbes en trait plein : cycles expérimentaux.
Courbes pointillées : cycles calculées.
Courbe *a* : Courbe calculée de l'induction résiduelle de cycles symétriques en fonction du champ maximum ; les points sont des valeurs expérimentales.

hypothèse, est obtenue expérimentalement. Avec des considérations analogues on arrive à établir une équation intégrale pour b. Les auteurs, sous la condition $\varphi(a, b) = \varphi(a).\varphi(b)$ donnent une méthode numérique de résolution qui permet d'obtenir la fonction $\varphi(a, b)$ à condition que soient toujours connus par l'expérience la courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis à saturation. Les expériences confirment l'hypothèse formulée en supposant que la fonction $\varphi(a, b)$ est à variables séparées. Pour des échantillons de fer et de fer silicium les cycles calculés (d'amplitude inférieure à J_s) sont en excellent accord avec ceux obtenus expérimentalement. Il y a de même un excellent accord pour l'intensité d'aimantation résiduelle en fonction du champ magnétique. Quelques résultats sont rapportés à la figure 5.

D'autres résultats obtenus par ce même procédé seront présentés pendant ce colloque par les auteurs (p. 233-236).

d) **Effet de Barkhausen.** — Comme on le sait, un grand nombre de chercheurs ont consacré leur activité à l'étude de l'effet Berkhausen pour relever principalement la forme d'une impulsion particulière. Biorci et Pescetti [27] ont au contraire obtenu les courbes de densité spectrale quand la substance décrit un cycle d'aimantation avec une fréquence de quelques hertz. Les résultats relatifs au fer sont rapportés à la figure 6. En admettant

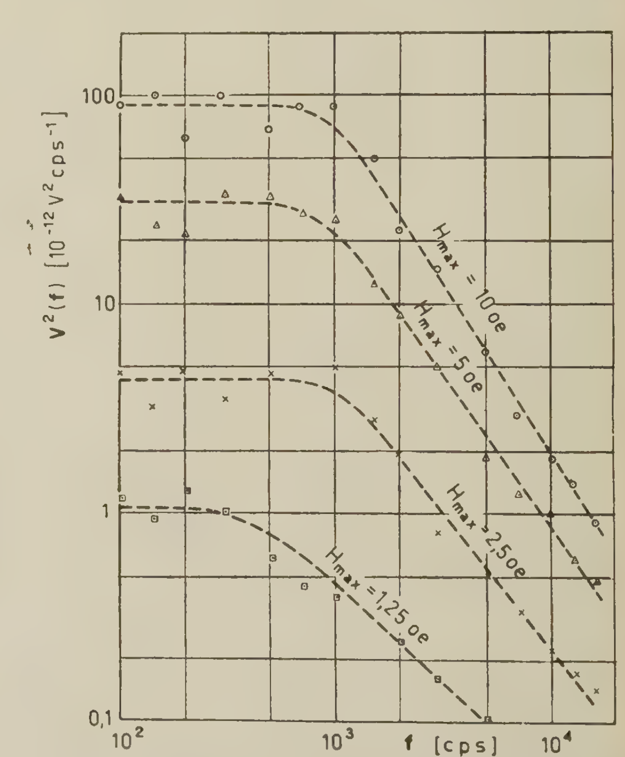


Fig. 6. — Densité spectrale de l'effet Barkhausen dans le fer. Fréquence du champ d'aimantation : 2 Hz.

que l'effet Barkhausen soit constitué par une série d'impulsions toutes égales ayant la forme obtenue expérimentalement par Tebble [26] et en appli-

quant le théorème de Campbell on a réussi à donner une interprétation satisfaisante des faits expérimentaux. Les courbes théoriques varient fort peu avec la variation de la forme de l'impulsion que l'on postulait. Une impulsion rectangulaire et exponentielle de la même durée donnent les courbes de densité spectrale peu différentes. Des mesures ultérieures pour examiner divers autres aspects de l'intéressante question sont actuellement en cours.

e) **Travaux sur divers sujets.** — A l' « Istituto Superiore delle Poste e Telecomunicazioni » ont été effectués [23], [24], [25] des travaux sur l'utilisation technique de la résonance ferromagnétique dans les ferrites pour la réalisation d'atténuateurs non réciproques en guide d'onde rectangulaire dans le domaine de 9 000 MHz. Le premier travail traite d'atténuateurs non réciproques utilisant de petits blocs de ferrite associés à de petits blocs de substance céramique à haute constante diélectrique. Le second travail, où l'on étudie divers types de ferrites Ni-Zn et de Mg-Mn, considère des atténuateurs non réciproques utilisant des couches minces de ferrite disposées dans l'air.

Il est bon de rappeler encore un autre travail en cours d'exécution à l'I. E. N. G. F. sur l'effet d'irradiation aux neutrons de matériaux magnétiques. Au sujet des propriétés magnétiques on n'a observé aucune variation sensible du champ coercitif, une diminution considérable de la perméabilité maxima et de l'induction résiduelle. Les recherches sont actuellement en cours. Il semble toutefois qu'une application intelligente des théories fondamentales de Néel sur le champ coercitif et sur l'allure des courbes de première aimantation au voisinage de la saturation permettra d'établir la nature, ou mieux, l'ordre de grandeur des défauts.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Klein (M. J.) et Smith (R. S.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 381.
[2] Drigo (A.), *Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 498.
[3] Chang (C. H.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1422.
[4] Drigo (A.), *Nuovo Cimento*, 1951, Suppl. vol. 8, 90.
[5] Ferro (A.) et Montalenti (G.), *Metallur. Ital.*, 1956, XLVIII, **3**.
[6] Ferro (A.) et Montalenti (G.), *Ricerc. Sc.*, 1955, XXV, **10**.
[7] Ferro (A.) et Montalenti (G.), *Ricerc. Sc.*, 1955, XXV, **11**, 3070.
[8] Ferro (A.), *J. Appl. Physics*, 1957, **28**, 895.
[9] Fast (J. D.) et Meyering (J. L.), *Philips Res. Rept.*, 1953, **8**, 1-20.
[10] Dijkstra (L. J.) et Sladek (R. J.), *J. Metals*, 1953, **5**, 69.
[11] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 49.
[12] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1950, **12**, 339.
[13] Brissonneau (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 346.
[14] Biorci (G.), Ferro (A.) et Montalenti (G.) (en cours de publication).
[15] Fahlenbrach, *Ann. Physik*, 1948, **2**, 355.
[16] Fahlenbrach (H.), *Tech. Mitteil. Krupp.*, 1957, **15**, 161.
[17] Biorci (G.), Ferro (A.) et Montalenti (G.) (en cours de publication).
[18] Preisach (F.), *Z. Physik*, 1935, **94**, 277.
[19] Néel (L.), *Cahiers de Physique*, 1942, no 12.
[20] Lliboutry (L.), *Thèse* Doc. État, Univ. de Grenoble, 1950.
[21] Feldtkeller (R.) et Wilde (H.), ETZ-A, 1956, **1**, 7, 499.
[22] Biorci (G.) et Pescetti (D.), *Nuovo Cimento*, 1958, **6**, 829.
[23] Barzilai (G.) et Gerosa (G.), *Nuovo Cimento* (en cours de publication).
[24] Milano (U.) (en cours de publication).
[25] Milano (U.) (en cours de publication).
[26] Tebble (R. S.) et Newhouse (V. L.), *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **66** B, 633.
[27] Biorci (G.) et Pescetti (D.), *J. Appl. Physics*, 1957, **28**, 777.

DISCUSSION

M. Kurti. — Quelle était l'énergie des neutrons utilisés pour les expériences d'irradiation ?

M. Montalenti. — La pile utilisée est celle de Saclay et les neutrons sont des neutrons rapides avec un spectre égal ou proche au spectre de fission, c'est-à-dire avec une valeur moyenne de l'ordre du MeV. La dose des neutrons rapides est de $1{,}14 \times 10^{17}$ n/cm².

Mr. Kondorskij. — The relations which connect the magnetization and hysteresis curves were also considered by Popcov and Cernikov in Moscow. These authors compared the experimental and calculated curves for iron, transformer steel and permalloy.

Mr. Biorci. — Thank you for the quotation of the paper. Our problem is not the theoretical prediction of hysteresis curves, but the prediction of them on the basis of the knowledge of the magnetization curve and saturation loop.

M. Rathenau. — 1) Est-il permis de prendre le même diamètre des atomes en insertion pour calculer les énergies d'activation de diffusion dans différents métaux ?

2) M. Bosman et M. Brommer dans notre laboratoire ont mesuré le volume d'activation pour la diffusion de N dans le fer. Ce volume est très petit (*Physica*, 1957, **23**, 1001). Pensez-vous qu'il est naturel que la diffusion du C dans le fer par exemple doive se faire aussi à volume constant ?

3) M. Alberts, Bindels, Bijvoet ont fait aussi des expériences à basses températures avec du fer contenant de l'azote sous tension mécanique. On a des lames unicristallines, dont la plan est (110) et l'aimantation se fait dans une direction [100]. Le champ de stabilisation n'est pas réduit à zéro même pour des inductions élevées. Cela peut, sans doute, s'expliquer par un couplage des parois à 180° visibles avec des domaines à clôture limités par des parois à 90°. Les expériences sont reprises avec des monocristaux de fer de plus grande pureté.

M. Montalenti. — En effet, le diamètre des atomes interstitiels dans le réseau de différents métaux peut changer un peu, mais il s'agit de différences qui ne modifient pas substantiellement les calculs que l'on a faits qui, d'autre part, sont très approximatifs.

En ce qui concerne le volume d'activation, nous croyons en effet que pour la diffusion interstitielle dans les métaux cubiques centrés, il est très petit et l'énergie élastique qui joue est surtout l'énergie de distortion du réseau comme le confirment les calculs faits par A. Ferro sur de nombreux alliages. Le résultat dont vous avez parlé dans la dernière question est très intéressant et l'explication que vous donnez nous semble fort probable.

M. Brissonneau. — Référence à la figure 3. La pression de rappel $R(u)$ d'une paroi de Bloch à 180° doit être plus insensible à l'effet des tensions mécaniques exercées sur la substance que la pression correspondante sur une paroi à 90°. L'effet des tensions mécaniques sur le traînage de diffusion doit être imputé plutôt aux parois à 90°.

Mr. Biorci. — In fact, we have given the specimen a tension in order to vary the role played by the 180° and 90° walls. The function $R(u)$ has been strongly varied by cold working the specimen. Reference of this work can be found in : Biorci (G.) Ferro (A.), Montalenti (G.), A. R. D. C. *Technical* (*Final*) *Report* 1c, Cntr., March 1958, **61** (514), 1331.

SUR LES EFFETS DES INTERACTIONS ENTRE LES DOMAINES ÉLÉMENTAIRES FERROMAGNÉTIQUES : BASCULE ET REPTATION

Par L. NÉEL,

Université de Grenoble, France.

Résumé. — L'auteur développe une théorie élémentaire des couplages entre domaines ferromagnétiques à cycles rectangulaires, basée sur l'étude détaillée des propriétés de couples de deux domaines : il prévoit ainsi des effets théoriques nouveaux et notamment celui de *bascule*. Il s'agit d'une variation positive ou négative de l'aimantation prise dans un champ H_A, lorsqu'on décrit une série de cycles entre des champs H_A et H_B. Introduisant la notion d'un champ aléatoire de couplage entre le reste de l'échantillon et la fraction de celui-ci dont l'aimantation change au cours du cycle décrit entre H_A et H_B, l'auteur en déduit l'apparition d'un autre phénomène, la *reptation*, caractérisé par un déplacement progressif de la boucle d'hystérésis décrite entre H_A et H_B, en fonction du nombre n des cycles décrits. L'expérience a permis de retrouver ces différents effets.

Abstract. — The author expounds an elementary theory of coupled ferromagnetic square-loop domains, based on a detailed investigation of the properties of two coupled domains. Some new phenomena are theoretically predicted, in particular " tilting ". This is a positive or negative change of the magnetization in a field H_A, induced by varying the field a number of times between H_A and H_B. If the coupling of the part of the sample whose magnetization changes during the loop between H_A and H_B and the rest of the sample is represented by a statistically fluctuating field, another new phenomenon, " reptation " (creep), occurs : the hysteresis loop between H_A and H_B undergoes a gradual displacement, depending on the number of alternations of the field. These predicted effects have been experimentally observed.

I. **Introduction.** — Pour coordonner, interpréter et prévoir les phénomènes extrêmement compliqués qui constituent l'hystérésis ferromagnétique, il est indispensable de recourir à des modèles aussi schématiques que possible et de préciser la correspondance entre les caractéristiques du modèle et les propriétés du réel. Les deux principaux modèles employés jusqu'ici prennent comme point de départ, soit une paroi de Bloch plane subissant des translations dans un milieu irrégulièrement perturbé, soit un grain monodomaine. Le premier modèle convient mieux aux substances magnétiquement douces, le second aux substances dures, mais à la limite, pour des milieux très perturbés, ils fournissent tous les deux des résultats sensiblement équivalents. Nous emploierons ici le plus souvent le second modèle.

Lorsque le champ appliqué H est parallèle à la direction d'énergie minimale d'un grain monodomaine isolé, les processus d'aimantation sont purement irréversibles : le cycle d'hystérésis, symétrique et rectangulaire, est entièrement caractérisé par un moment magnétique à saturation a et par un champ critique ou champ coercitif c. Au contraire, dans la direction perpendiculaire, les processus sont réversibles : la composante m du moment magnétique dans la direction de H est proportionnelle à H dans l'intervalle

$$-a < m < +a.$$

En considérant maintenant un ensemble de grains orientés au hasard, indépendants les uns des autres, et dont les champs critiques c sont distribués d'une manière convenable, on obtient une assez bonne image de l'hystérésis ferromagnétique, aussi bien en ce qui concerne les effets irréversibles que les effets réversibles. Lorsqu'on s'intéresse plutôt aux phénomènes irréversibles qu'aux réversibles, on peut même se contenter de simplifier le modèle en donnant une orientation commune à tous les grains : c'est d'ailleurs ce que nous ferons dans la suite. En dépit de leur simplicité, de tels modèles permettent cependant d'aborder avec fruit des questions aussi complexes que celles de la thermorémanence, de la mémoire magnétique des roches ou du traînage magnétique de fluctuations. Par contre, ils échouent dans l'analyse fine de certaines propriétés des cycles d'hystérésis, comme par exemple l'interprétation des deux lois de Rayleigh relatives aux champs faibles.

Il est nécessaire à ce stade de perfectionner le modèle et d'en compliquer les propriétés. Il vient alors immédiatement à l'esprit de tenir compte des interactions des grains et d'en étudier les effets. Ces derniers sont très variés et très compliqués, en même temps que d'un traitement mathématique extrêmement difficile qui rend indispensables de sévères approximations.

Un effet assez simple est celui que nous avons désigné sous le nom d'*effet de proximité* [1]. Il se manifeste d'une manière particulièrement simple lorsque l'anisotropie des grains se réduit à une anisotropie de forme. Étant donné en effet n'importe quel système de grains de forme quelconque,

aimantés à saturation et isotropes en moyenne quant aux formes géométriques, on montre que l'énergie magnétostatique par unité de volume est égale à $\frac{2}{3} \pi J_s^2 v(1 - v)$, où J_s est l'aimantation à saturation et v la fraction du volume total occupée par la phase magnétique. L'énergie rapportée à l'unité de volume de cette phase est donc proportionnelle à $(1 - v)$, d'où l'on déduit que le champ coercitif, proportionnel à l'énergie, est aussi proportionnel à $(1 - v)$. Les expériences de L. Weil [2] ont confirmé cette conclusion.

On peut aussi remarquer que l'ensemble des grains doit exercer sur un grain donné un champ de couplage, analogue au champ de Lorentz de la théorie des diélectriques et proportionnel à l'aimantation moyenne, mais ce point de vue n'apporte rien de bien intéressant ni de bien nouveau. Beaucoup plus féconde est l'idée de tenir compte des fluctuations spatiales de ce champ, c'est-à-dire du fait qu'il est différent d'un grain à l'autre à la suite des irrégularités dans la distribution des grains dans l'espace et dans l'orientation de leur moment magnétique [1]. Supposons ainsi que chaque grain soit soumis de la part de ses voisins à un certain champ de couplage h qui vienne s'ajouter au champ magnétique extérieur éventuellement appliqué.

Supposons, en outre, que h soit *constant* et que le grain considéré, supposé isolé, soit caractérisé par un cycle d'hystérésis symétrique de champ critique c. Compte tenu de h, le grain possède désormais un cycle d'hystérésis *dissymétrique*, caractérisé par un champ critique inférieur $- c - h$ et un champ critique supérieur $+ c - h$. Le *modèle de grains à cycles dissymétriques* est formé par un ensemble de tels grains et est défini par une certaine fonction de deux variables $m(h, c)$ qui donne le moment magnétique total $\mathrm{d}m$ des grains soumis à un champ de couplage compris entre h et $h + \mathrm{d}h$ dont le champ coercitif est compris entre c et $c + \mathrm{d}c$.

Ce modèle est utilisé depuis longtemps : P. Weiss et J. de Freudenreich l'ont utilisé en 1916 pour la première fois [3] et ont montré qu'il permettait de donner une interprétation très simple des lois de Rayleigh relatives à l'aimantation dans les champs faibles, sous la seule condition que $m(0, 0)$ soit différent de zéro. F. Preisach s'en est servi [4] pour expliquer, en ce qui concerne le traînage magnétique, comment le principe de superposition pouvait être mis en échec. D'une manière générale, il semble que ce modèle soit indispensable pour interpréter toutes les propriétés liées à l'hystérésis des ferromagnétiques dans les champs faibles.

L'intérêt et la simplicité de ce modèle sont tels qu'on a naturellement cherché à en étendre l'emploi pour les aimantations élevées en déterminant une loi de distribution $m(h, c)$ susceptible de donner des résultats satisfaisants dans l'ensemble du domaine d'hystérésis. Ces tentatives n'ont pas donné de résultats très convaincants. En particulier pour les substances magnétiquement dures comme celles qui servent à la fabrication des aimants permanents, nous avons constaté qu'il était impossible d'expliquer la valeur relativement élevée de la susceptibilité anhystérétique initiale en adoptant les valeurs de la fonction de distribution $m(h, c)$ les plus appropriées à l'interprétation des autres propriétés magnétiques à l'intérieur du cycle d'hystérésis : on obtient toujours une susceptibilité anhystérétique trois à quatre fois plus faible que la susceptibilité réelle [5].

D'un autre côté, le modèle de grains à cycles dissymétriques ne doit pas être considéré seulement comme une simple extension et un perfectionnement du modèle de grains à cycles symétriques. En réalité, comme nous l'avons montré depuis longtemps [6], il fournit dans le domaine des aimantations faibles, une représentation formellement rigoureuse du mouvement d'une paroi de Bloch dans un milieu irrégulièrement perturbé. Mais dès qu'il s'agit d'aimantations élevées, il n'est plus possible d'établir une correspondance entre le modèle et le réel.

Si nous revenons maintenant à l'étude et à la représentation des interactions entre les éléments de grains à cycles symétriques, nous sommes obligés de reconnaître que le champ h de couplage doit dépendre de l'état d'aimantation de l'ensemble des grains : nous avons montré ailleurs [1] que le carré moyen $< h^2 >$ devait être proportionnel à $J_s^2 - J_m^2$, en désignant respectivement par J_s et J_m l'aimantation à saturation et l'aimantation moyenne de l'ensemble des grains. Le champ h est donc une fonction de l'aimantation J_m et il en est de même des champs critiques $- c - h$ et $+ c - h$ d'un grain donné : ces champs critiques ne peuvent pas être considérés comme des constantes. Les supposer constants n'a de sens que dans le domaine de Rayleigh, c'est-à-dire dans un domaine d'aimantation suffisamment étroit pour qu'il n'y ait jamais deux grains voisins dont les moments magnétiques changent tous deux d'orientation au cours des variations étudiées de l'aimantation macroscopique. En effet, sous cette restriction, les grains dont le moment magnétique est susceptible de subir des modifications sont entourés de grains dont le moment reste invariable et dont les actions peuvent par conséquent être représentées au moyen d'un champ de couplage d'intensité h constante.

En résumé, qu'il s'agisse des déplacements des parois de Bloch ou d'un ensemble de grains monodomaines en interaction, il n'est pas possible, en dehors du domaine de Rayleigh, de donner une signification physique aux propriétés magnétiques d'un ensemble de grains à cycles dissymétriques et de lui faire correspondre un modèle réel.

Il paraît donc indispensable de revenir à l'étude directe des interactions entre les grains d'un ensemble à trois dimensions : *a priori*, un tel problème semble malheureusement inextricable.

II. **Couples de grains en interaction.** — Cependant, comme nous le constaterons plus loin, on obtient déjà des résultats intéressants en étudiant les propriétés d'un ensemble de *couples*, indépendants les uns des autres, formés chacun de deux grains en interaction [7]. Nous supposons que ces grains, à cycles rectangulaires symétriques, possèdent des moments a et a' ainsi que des champs critiques c et c'. Nous définissons les interactions en supposant que le premier grain exerce sur le second un champ magnétique moyen d'interaction $+ na$ ou $- na$ et que le second grain exerce sur le premier un champ $+ na'$ ou $- na'$, selon le signe + ou — du moment magnétique du grain considéré.

Les cycles d'aimantation de tels couples appartiennent à l'un des six types A, A', B, C, C', K, représentés sur la figure 1. Pour des valeurs données

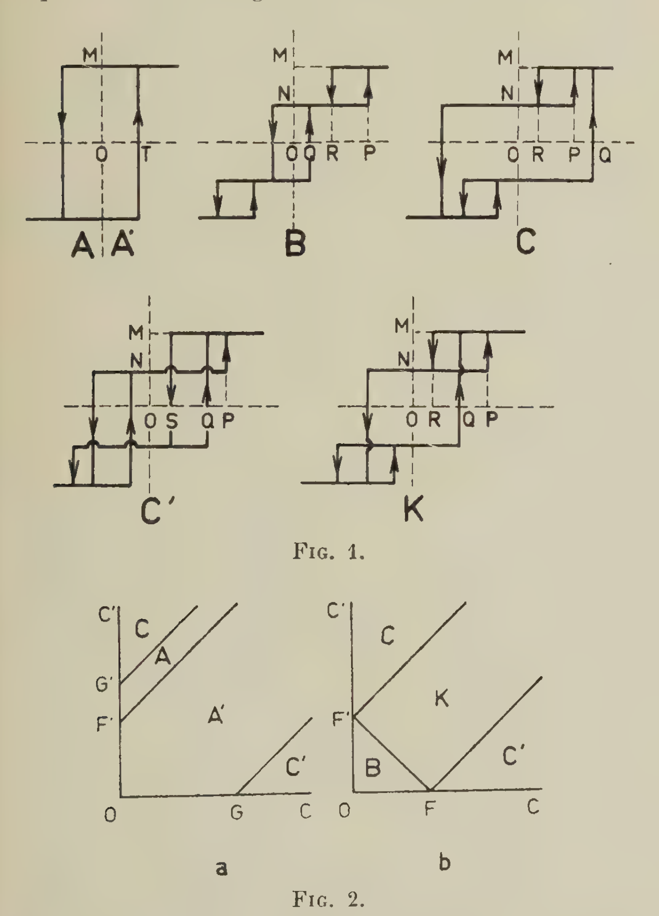


Fig. 1.

Fig. 2.

de a et de a' ($a' > a$), les types obtenus dépendent des valeurs de c, c' et n et sont indiqués, dans le plan (c, c'), sur la figure 2*a* pour les couplages positifs ($n > 0$) et sur la figure 2*b* pour les couplages négatifs ($n < 0$). A part les types A et A', de forme classique, les autres types sont caractérisés par des formes complexes, symétriques dans l'ensemble, mais dans lesquelles on peut mettre en évidence des cycles secondaires dissymétriques. Les propriétés d'un ensemble de tels couples participent ainsi à la fois des propriétés d'un ensemble de grains à cycles symétriques et d'un ensemble de grains à cycles dissymétriques.

C'est ainsi que l'aimantation rémanente anhystérétique, obtenue en superposant un champ continu positif très petit à un champ alternatif décroissant jusqu'à zéro, est égale à $a + a'$ pour les types A et A', à $a' - a$ pour les cycles B, C, K, et à $a - a'$ pour les cycles C'. L'aimantation rémanente anhystérétique *moyenne* d'un ensemble de couples est ainsi positive et finie (l'aimantation rémanente négative des cycles C' est compensée par celle des cycles C) : il en résulte que la susceptibilité anhystérétique initiale de l'ensemble est infinie, comme celle d'un ensemble de grains à cycles symétriques et en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.

Au contraire, en ce qui concerne par exemple les couples de type C, et aussi longtemps que l'amplitude des champs appliqués ne dépasse pas la valeur OQ, ils se comportent comme des grains à cycles dissymétriques : les champs critiques de ces grains sont + OR et + OP, lorsque les hasards de la désaimantation donnent une aimantation rémanente + ON, positive, et — OR et — OP lorsque l'aimantation rémanente est — ON. Les couples de type C' se comportent d'une manière analogue. Un ensemble de couples de types C et C', tels que les valeurs de c, c' et n soient uniformément distribuées au voisinage de $c = c' = 0$ et autour de $n = 0$, possède ainsi vis-à-vis des petites variations du champ magnétique autour de zéro des propriétés analogues à celles d'un ensemble de grains à cycles dissymétriques : il obéit en particulier aux deux lois de Rayleigh (dans les champs faibles, la contribution des types A, A', B et K est négligeable vis-à-vis de celle des types C et C').

Ces différentes remarques suggèrent qu'il doit être possible de représenter dans d'excellentes conditions l'hystérésis d'une substance ferromagnétique réelle avec un ensemble de couples des types précédents, moyennant une distribution convenable des valeurs de a, a', c, c' et n. L'intérêt de ce nouveau modèle est donc certain car il améliore d'une part l'accord avec l'expérience et correspond d'autre part à une image physique plus satisfaisante : il a par contre l'inconvénient d'une plus grande complication.

III. **Les phénomènes de bascule.** — Cependant l'intérêt véritable du modèle formé d'un ensemble de couples est ailleurs : ce modèle possède en effet des propriétés spécifiques curieuses, étrangères à

celles des modèles utilisés antérieurement, qui correspondent précisément à des propriétés de la substance réelle [7].

Pour énoncer ces propriétés, nous conviendrons d'abord, selon une notation proposée antérieurement [8], de désigner par $j[H_1, H_2, \ldots, H_k]$, le moment magnétique d'un grain ou d'un couple obtenu en le soumettant, après désaimantation dans un champ alternatif décroissant, à des champs magnétiques successifs $H_1, H_2, \ldots$ et finalement H_k (il s'agit en général d'une valeur moyenne puisque la désaimantation fournit, avec des probabilités égales, des moments rémanents $+ m_r$ ou $- m_r$).

Les quantités correspondantes relatives à un ensemble de couples seront représentées par des notations du même genre où j sera simplement remplacé par J.

Ceci posé, remarquons que pour tous les modèles utilisés jusqu'ici pour représenter l'hystérésis, modèles à cycles symétriques ou modèles à cycles dissymétriques, l'aimantation prise à la deuxième application d'un champ H_A reste égale à l'aimantation donnée par la première application. D'une façon plus précise, étant donné un champ H_A positif et un champ H_B, compris entre $- H_A$ et $+ H_A$, la relation

$$j[H_A, H_B, H_A] = j[H_A]$$

est toujours satisfaite : le cycle de recul (H_B, H_A) se ferme à la deuxième application du champ H_A.

Les cycles des types A, A′, C et C′ (*fig.* 1) possèdent également la même propriété mais le cycle de type K se comporte tout différemment.

Considérons d'abord le cas de cycles partiels décrits d'une manière symétrique autour de l'origine $(H_B = - H_A)$.

Lorsque H_A est inférieur à OQ, on obtient effectivement :

$$j[H_A, - H_A, H_A] = j[H_A] = 0$$

et de même, lorsque H_A est supérieur à OP, on obtient aussi :

$$j[H_A, - H_A, H_A] = j[H_A] = \mathrm{OM}.$$

Au contraire, lorsque H_A est compris entre OQ et OP, on constate aisément que :

$$j[H_A, - H_A, H_A] = \mathrm{OM} \text{ et que } j[H_A] = (\mathrm{OM} + \mathrm{ON})/2.$$

L'aimantation prise à la deuxième application du champ H_A est supérieure à l'aimantation donnée par la première, soit :

$$j[H_A, - H_A, H_A] > j[H_A].$$

Les alternances suivantes ne modifient plus la valeur de j.

En utilisant une notation de signification évidente, nous pouvons dire ainsi que

$$j[H_A, (- H_A, H_A)^n]$$

est indépendant de n, lorsque n est supérieur ou égal à 1. Nous donnons à cet effet le nom de *bascule positive*.

Considérons ensuite les cycles partiels dissymétriques décrits entre le champ H_A et le champ $H_B = 0$. Lorsque H_A est inférieur à OQ, on obtient :

$$j[H_A, 0, H_A] = j[H_A] = 0$$

et de même lorsque H_A est supérieur à OP :

$$j[H_A, 0, H_A] = j[H_A] = \mathrm{OM},$$

tandis que dans l'intervalle $\mathrm{OQ} < H_A < \mathrm{OP}$, on trouve :

$$j[H_A, 0, H_A] = \mathrm{ON} \text{ et } j[H_A] = (\mathrm{OM} + \mathrm{ON})/2.$$

Cette fois-ci, l'aimantation prise à la deuxième application du champ H_A est inférieure à l'aimantation donnée par la première :

$$j[H_A, 0, H_A] < j[H_A] ;$$

il s'agit d'un effet de *bascule négative*. Comme plus haut, $j[H_A, (0, H_A)^n]$ est indépendant de n lorsque n est supérieur ou égal à 1.

En réalité, cette dernière propriété est liée au fait d'avoir réduit les interactions à des interactions entre les éléments d'un même groupe, chaque groupe étant constitué de deux éléments seulement. Il résulte en effet d'un travail ultérieur [9] qu'en considérant des groupes formés d'un nombre d'éléments de plus en plus grands, l'aimantation $j[H_A, (H_B, H_A)^n]$ ne devient indépendante de n que pour des valeurs de n de plus en plus élevées. A la limite, $j[(H_A, (- H_A, H_A)]^n$ croît indéfiniment avec n tandis que $j[H_A, (0, H_A)^n]$ décroît indéfiniment, vers des valeurs limites, qui, selon toute probabilité, sont très rapidement atteintes, selon une allure exponentielle.

Dans tout ce qui précède, nous avons choisi, comme état initial des couples de type K, l'état obtenu après désaimantation dans un champ magnétique alternatif décroissant, mais des processus analogues se déroulent à partir d'états initiaux autrement obtenus. On peut par exemple choisir comme état initial l'état obtenu par l'application d'un champ magnétique négatif très élevé. On trouve alors que dans l'intervalle

$$\mathrm{OQ} < H_A < \mathrm{OP}$$

les aimantations prennent les valeurs :

$$j'[H_A] = \mathrm{OM} \quad \text{et} \quad j'[H_A, 0, H_A] = \mathrm{ON}$$

qui mettent en évidence un effet de bascule négative dont l'amplitude est deux fois plus grande que celle de l'effet obtenu après désaimantation dans un champ alternatif (nous avons ici remplacé j par j' pour bien rappeler la différence entre les états initiaux choisis dans les deux cas).

Les mêmes phénomènes se reproduiront, mais avec une amplitude relative plus faible, dans un

ensemble de couples formé d'un mélange des types A, A', C, C' et K.

Il importe finalement de remarquer que les résultats que nous venons d'obtenir sont la simple conséquence de l'existence d'interactions entre deux systèmes (ici les deux grains) doués d'hystérésis. Le fait d'avoir choisi comme éléments de chaque système des grains à cycles d'hystérésis rectangulaires n'a en soi aucune importance. Nous avons en effet montré [9] que des effets de bascule de même nature étaient susceptibles d'apparaître comme conséquence de l'introduction d'interactions entre deux systèmes quelconques, caractérisés seulement par leur susceptibilité réversible et leur susceptibilité irréversible sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir le mécanisme des phénomènes d'hystérésis.

L'étude des interactions entre les deux éléments d'un couple de deux grains permet ainsi de prévoir des effets théoriques nouveaux qui paraissent correspondre à des faits expérimentaux incontestables. Depuis longtemps les bons expérimentateurs ont constaté que des cycles d'hystérésis successifs, décrits entre les mêmes limites ne se fermaient pas, mais la faiblesse des phénomènes, l'irrégularité apparente des écarts observés, tantôt négatifs, tantôt positifs, selon les conditions expérimentales, avaient sans doute découragé les observateurs d'en entreprendre l'étude approfondie. Les expériences récentes et systématiques de Nguyen Van Dang [10] confirment qualitativement l'existence d'effets de bascule, positive ou négative, dans les conditions prévues par l'exposé précédent mais montrent aussi que d'autres effets plus complexes doivent s'y superposer.

IV. **Les phénomènes de reptation.** — Lorsqu'on décrit une succession de cycles d'hystérésis entre deux limites fixes, il n'est pas du tout certain que les deux états extrêmes A et B, qui par définition correspondent à des aimantations macroscopiques J_A et J_B toujours identiques, possèdent des structures microscopiques également identiques. On peut en effet concevoir que deux états successifs d'aimantation, possédant la même aimantation résultante, correspondent à des distributions différentes, sinon de tous les domaines élémentaires, du moins d'une fraction plus ou moins importante d'entre eux. Nous admettrons donc comme hypothèse de travail [8], qu'au cours de cycles successifs décrits entre les mêmes limites, la distribution des moments magnétiques des domaines appartenant à une certaine fraction F de l'échantillon est entièrement indépendante des distributions antérieures : les distributions successives sont assujetties à la seule condition de correspondre au même moment magnétique résultant. Examinons les conséquences d'une telle hypothèse.

Plaçons-nous par exemple dans l'état A, d'aimantation J_A, et considérons le champ de couplage qui représente l'action des autres domaines (interaction dipolaire magnétique entre autres) sur un domaine déterminé quelconque G. Ce champ est la somme d'un terme qui reprend à chaque cycle la même valeur, invariable par conséquent, et d'un terme aléatoire. Le terme invariable est dû en partie à l'action des domaines qui n'appartiennent pas à la fraction F et en partie à l'action des domaines de la fraction F, en liaison avec le fait que leur moment magnétique résultant conserve une valeur invariable pour les cycles successifs. La partie aléatoire provient de l'action des domaines de F liée au caractère aléatoire de la distribution de leur moment magnétique. Nous donnons à cette partie aléatoire le nom de *champ de reptation* et nous désignons par h_r^2 sa valeur quadratique moyenne. Ce champ de reptation jouit des propriétés suivantes : dans un état A donné il varie d'un point à l'autre de l'échantillon avec une valeur moyenne nulle ; en un point donné de l'échantillon, sa valeur moyenne relative aux cycles successifs est également nulle.

Si dans l'état A considéré, la susceptibilité différentielle de l'échantillon était purement réversible, les actions des champs aléatoires agissant aux différents points se compenseraient en moyenne et, du point de vue macroscopique, rien ne manifesterait l'existence de ces champs. En réalité une fraction de la susceptibilité différentielle que nous désignons par S_{AB} possède un caractère irréversible : le double indice rappelle simplement que la valeur de cette susceptibilité dépend à la fois des deux états A et B qui limitent les cycles successifs. L'irréversibilité de cette susceptibilité entraîne ici les conséquences suivantes [11] : l'aimantation $S_{AB}\,h$ créée au voisinage d'un point donné P par le champ aléatoire h reste acquise et ne varie plus aussi longtemps qu'au cours de son évolution ultérieure le champ aléatoire en P reste inférieur à h ; au contraire, cette aimantation se modifie et prend la valeur $S_{AB}\,h'$ dès que le champ aléatoire a pris une valeur h' supérieure à h. L'aimantation créée au voisinage de P par le champ de reptation, à la n^{ième} description du cycle, est donc égale à $S_{AB}\,h_n$ où h_n est la plus grande valeur prise par le champ de reptation, au cours des n réalisations successives de l'état A, ou ce qui revient au même après n tirages au sort.

Nous désignerons par $x_n\,h_r$ la valeur moyenne de h_n obtenue en répétant un très grand nombre de fois ces n tirages au sort ; x_n est un coefficient numérique dont nous avons calculé les valeurs rassemblées dans le tableau suivant [11].

Pour les valeurs de n supérieures à 1 000, x_n est donné avec une approximation meilleure que un pour cent par la relation

$$x_n^2 = 2\,[\log n - \log (x_n \sqrt{2\pi} \log 2)]$$

et varie ainsi asymptotiquement comme $(\log n)^{1/2}$.

Tableau des valeurs de x_n

$n-1$	x_n	$n-1$	x_n
0	0	10	1,586
1	0,564	100	2,511
2	0,846	1 000	3,241
3	1,029	10 000	3,852
4	1,163	100 000	4,384
5	1,267	1 000 000	4,861

La susceptibilité irréversible S_{AB} reste maintenant à définir de façon précise, compte tenu du fait que les variations d'aimantation dépendent non seulement des champs appliqués mais aussi du nombre des cycles partiels décrits. Nous partons donc d'un échantillon désaimanté au moyen d'un champ alternatif décroissant auquel on fait décrire une série de cycles successifs entre un champ positif H_A et un champ H_B compris entre $-H_A$ et $+H_A$: le champ H_A est appliqué le premier. La susceptibilité S_{AB} relative à l'extrémité A du cycle partiel est définie [8] par la relation :

$$S_{AB}\,\delta H = J[H_A + \delta H, H_B, H_A] - J[H_A, H_B, H_A],$$

où δH est un champ positif très petit. On définit de même pour l'extrémité B du cycle partiel une susceptibilité irréversible

$$S_{BA}\,\delta H = J[H_A + \delta H, H_B] - J[H_A, H_B].$$

Les susceptibilités S_{AB} et S_{BA} sont en général bien différentes de la susceptibilité différentielle irréversible classique S_A relative à la courbe de première aimantation. C'est ainsi que, dans le domaine de Rayleigh (champs faibles vis-à-vis du champ coercitif) et avec une loi de première aimantation mise sous la forme :

$$J = aH + bH^2,$$

on trouve les valeurs suivantes :

$$S_A = 2bH_A\,; \qquad S_{AB} = S_{BA} = b(H_A + H_B).$$

On constate aussi que pour des cycles symétriques ($H_B = -H_A$), les susceptibilités S_{AB} et S_{BA} sont nulles. Cet important résultat, établi ici dans le cas des faibles amplitudes, est aussi valable aux grandes amplitudes, comme le montre l'expérience, en accord d'ailleurs avec les propriétés des modèles classiques utilisés pour expliquer l'hystérésis.

Si nous rassemblons maintenant les résultats précédents, nous en concluons que la valeur J_{An} de l'aimantation, correspondant à l'extrémité A du cycle partiel décrit entre les champs H_A et H_B, doit dépendre du nombre n des cycles décrits antérieurement, après la désaimantation, et est donnée par la relation :

$$J_{An} = J_A + S_{AB}\,x_n\,h_r.$$

De même, l'aimantation J_{Bn}, correspondant à l'extrémité inférieure B du cycle partiel, s'écrit :

$$J_{Bn} = J_B + S_{BA}\,x_n\,h_r.$$

Comme S_{AB} est en première approximation égal à S_{BA}, il en résulte que le cycle d'hystérésis partiel décrit entre H_A et H_B doit subir une sorte de déplacement d'ensemble, une translation progressive proportionnelle à x_n, c'est-à-dire à $(\log n)^{1/2}$ lorsque le nombre des cycles décrits devient très élevé : c'est à cet effet qu'on a donné le nom de *reptation*. Pour que cet effet se produise, il est essentiel que les cycles soient dissymétriques : nous avons en effet montré plus haut que les susceptibilités irréversibles S_{AB} et S_{BA} étaient nulles lorsque les cycles étaient symétriques.

Les termes J_{An} et J_{Bn} de reptation, donnés par les équations ci-dessus, résultent de la superposition du champ aléatoire au champ H_A, c'est-à-dire à celui des deux champs H_A et H_B qui est le plus grand en valeur absolue, comme le montrent les relations utilisées plus haut pour définir S_{AB} et S_{BA}. *A priori*, on pourrait aussi imaginer qu'il existe des termes de reptation correspondant à la superposition de h à H_B : mais l'effet cumulatif des champs aléatoires qui permet d'en déceler les effets lorsque ces champs viennent s'ajouter au champ H_A ne se produit pas pour le champ H_B. En d'autres termes, l'application d'un nouveau champ H_A efface pratiquement tous les effets du champ H_B : c'est ainsi que l'aimantation $J[H_A, H_B, H_A]$ est à peu près indépendante de H_B et reste sensiblement égale à $J[H_A]$ tant que H_B reste compris entre $-H_A$ et $+H_A$. Les effets de petites variations de H_B, dues à la superposition d'un petit champ aléatoire, sont ainsi complètement effacés par l'application ultérieure du champ H_A. D'une manière plus précise, cela revient à dire que la susceptibilité irréversible S'_{BA}, qui sert à définir l'effet de la superposition d'un champ aléatoire au champ H_B et qui est donnée par :

$$S'_{BA}\,\delta H = J[H_A, H_B + \delta H, H_A, H_B] - J[H_A, H_B, H_A, H_B]$$

où δH est un champ très petit, est nulle : il est facile de le vérifier pour le modèle des grains à cycles dissymétriques.

Dans les effets que nous venons d'examiner, l'état initial de l'échantillon était obtenu par désaimantation dans un champ magnétique alternatif décroissant, mais il est bien évident que des phénomènes analogues doivent se manifester à partir d'états initiaux obtenus d'une manière différente. La théorie en est la même : seules changent les valeurs S_{AB} et S_{BA} de la susceptibilité différentielle irréversible.

Les effets de reptation que nous venons de décrire sont effectivement connus expérimentalement depuis longtemps. Observés dès 1885 par J. A. Ewing [12], ils ont été retrouvés par L. Lliboutry [13] et par J. C. Barbier [14], au cours d'études

sur l'influence des chocs et sur le traînage magnétique de fluctuations, et font l'objet maintenant de la part de Nguyen Van Dang [10] d'un examen systématique et approfondi.

La principale difficulté de cette étude réside dans l'impossibilité d'isoler la reptation à l'état pur : il y a toujours superposition des effets de bascule et de reptation sans compter les perturbations gênantes apportées par les courants induits et surtout les différentes espèces de traînage magnétique : traînage de diffusion et traînage de fluctuations. Pour ne parler que de la reptation et de la bascule et si nous schématisons par une simple droite AB le cycle de recul décrit entre les champs extrêmes H_A et H_B, nous assistons au double processus suivant à mesure que le nombre n des cycles décrits augmente : une translation de la droite AB qui est proportionnelle à $(\log n)^{1/2}$ pour les valeurs élevées de n, c'est la reptation ; une rotation de AB qui a tendance soit à se rapprocher de l'axe des champs, il s'agit alors de la bascule négative des cycles dissymétriques, soit à s'écarter de l'axe des champs, c'est alors la bascule positive des cycles symétriques. Dans les deux cas existe une position asymptotique limite atteinte selon une allure exponentielle.

Sans doute, les théories qui viennent d'être esquissées ici, et surtout la théorie des effets de bascule, sont-elles extrêmement frustes et schématiques : elles mériteraient des développements mathématiques plus approfondis et plus rigoureux. Elles me paraissent du moins présenter l'avantage d'attirer l'attention sur l'existence et l'intérêt de toute une série de phénomènes très mal connus. Il faut d'ailleurs reconnaître que jusqu'ici la complexité des phénomènes d'hystérésis a toujours découragé les expérimentateurs d'en entreprendre l'étude systématique et d'en faire l'objet d'une véritable connaissance scientifique (1).

RÉFÉRENCES

[1] Néel (L.), *Appl. Sc. Research*, 1954, B **4**, 13.
[2] Weil (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 229 ; 1948, **227**, 1347.
[3] Weiss (P.) et de Freudenreich (J.), *Arch. Sc. Nat.*, Genève, 1916, **42**, 449.
[4] Preisach (F.), *Z. Physik*, 1935, **94**, 277.
[5] Néel (L.), inédit.
[6] Néel (L.), *Cahiers de Physique*, 1942, n° 12, 1 ; 1943, n° 13, 18.
[7] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2313.
[8] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2668.
[9] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2963.
[10] Nguyen-Van-Dang, *Soc. Fr. Physique*, Grenoble, 20 février 1957 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2357 et 3034.
[11] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2441.
[12] Ewing (J. A.), *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, 1885, **176**, 523.
[13] Lliboutry (L.), *Ann. Physique*, 1951, **6**, 731.
[14] Barbier (J. C.), *Ann. Physique*, 1954, **9**, 84.

(1) La discussion sur cette communication est reportée p. 231.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LA REPTATION ET LA BASCULE DANS LES CYCLES D'HYSTÉRÉSIS

Par NGUYEN-VAN-DANG,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France.

Résumé. — On rappelle d'abord les caractéristiques expérimentales de la reptation, puis on montre que, quel que soit l'état magnétique initial, la reptation après n cycles suit une loi en $(\log n)^{1/2}$. Pour toutes les températures entre 290 °K et 20 °K, la reptation est d'abord négligeable quand h, l'amplitude de dissymétrie, est inférieure à la moitié du champ coercitif H_c, passe par un maximum pour $h \approx H_c$ et devient très faible lorsque $h > 2$ à 3 H_c. Ces résultats sont en accord avec la théorie proposée par L. Néel. Les anomalies observées pour les faibles valeurs de n s'interprètent par le phénomène de bascule et semblent confirmer l'étude théorique de ce deuxième phénomène.

Abstract. — The experimental effects of there ptation (creeping) of asymmetrical hysteresis loops are reviewed, and it is shown that, for all initial magnetic states, the reptation after n cycles follows the $(\log n)^{1/2}$ law. For all temperatures between 20 and 290 °K, the reptation is small when h, the amplitude of the loop, is smaller than half the coercive field H_c, has a maximum when $h \approx H_c$ and becomes small for $h > 2$ or 3 H_c. The results agree with Néel's theory. The anomalous behaviour when n is small can be interpreted as "tilting", and appear to confirm Néel's theoretical analysis of this second phenomenon.

Lorsqu'on fait décrire à un échantillon ferromagnétique pris dans un état initial bien déterminé, une série de cycles d'hystérésis entre des champs magnétiques extrêmes

$$H_B \text{ et } H_A \ (H_B \neq H_A)$$

on observe en général un déplacement d'ensemble de la boucle d'hystérésis qui dépend du nombre n des cycles décrits. Ce phénomène a été mis en évidence en 1875 par les expériences de Fromme [1] qui sont ensuite reprises par Ewing [2] en 1885. Bouasse [3] a retrouvé un phénomène analogue dans l'étude de l'hystérésis aimantation torsion et lui a donné l'expression imagée de reptation.

Plus récemment, L. Lliboutry [4] et J. C. Barbier [5] ont observé et étudié certains aspects de ce phénomène.

Nous avons entrepris l'étude systématique de la reptation des cycles de champ en faisant varier les diverses grandeurs qui caractérisent l'hystérésis ferromagnétique.

La reptation semble générale pour toutes les substances ferromagnétiques et nous l'avons étudiée sur des substances très variées, des plus douces magnétiquement aux plus dures : anhyster D, ferro-cobalt, nickel en poudre fritté, ferroxcube... son amplitude est importante, puisque dans certaines conditions convenables de dissymétrie on arrive à augmenter l'aimantation de 15 à 20 % de sa valeur initiale au bout d'une centaine de cycles décrits.

Sur la figure 1, nous avons représenté des cycles dissymétriques décrits entre $H_A = H_c$ et $H_B = 0$ pour un fil d'acier après désaimantation ($H_c = 13{,}8$ Oe) pour $n = 1$ à 1 000, à la température ordinaire.

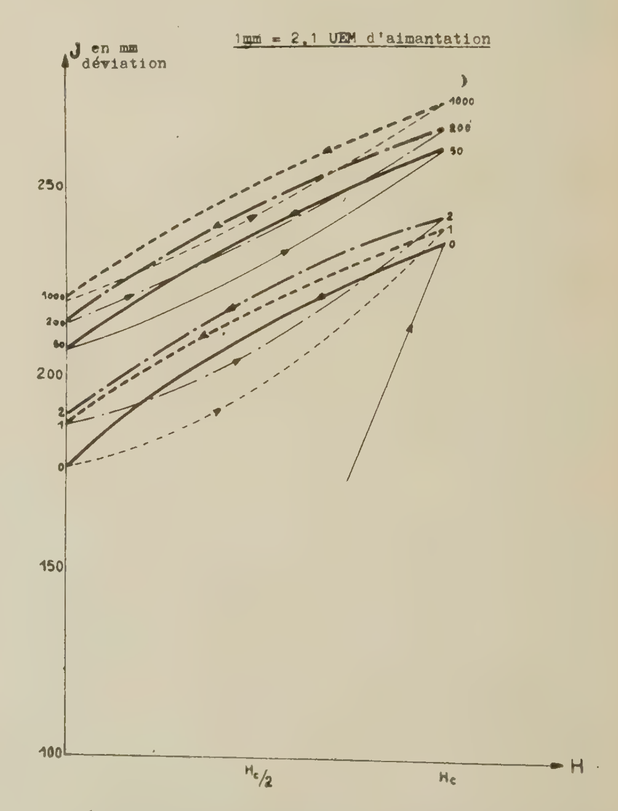


Fig. 1. — Reptation des cycles (0 ; H_c) d'un fil d'acier ($H_c = 13.8$ Oe) après désaimantation pour $n = 1$ à 1 000, à la température de 290 °K.

Sur la figure 2, nous avons figuré les branches descendantes des cycles dissymétriques décrits entre $H_A = -H_c$ et $H_B = 0$ pour un fil de fer ($H_c = 8$ Oe) après saturation, pour $n = 1$ à 10 000, à la température de l'air liquide (77° K).

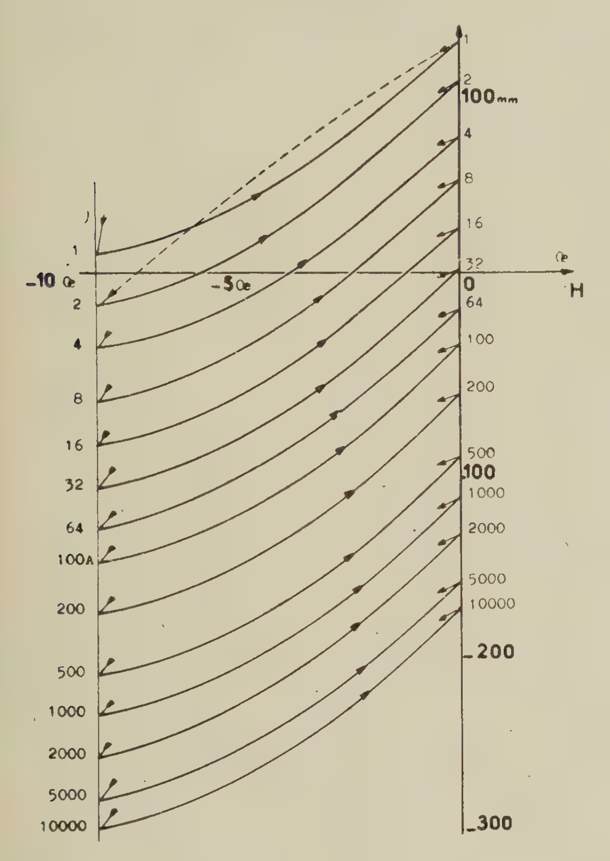


Fig. 2. — Reptation des cycles ($-H_c$; 0) d'un fil de fer ($H_c = 8$ Oe) après saturation pour $n = 1$ à 10 000 à 77 °K. (1 mm = 0,257 U. E. M. c. g. s. d'aimantation).

1. **Loi de variation en fonction du nombre n de cycles décrits.** — Désignons par J_{A_n} et J_{B_n} les valeurs des aimantations correspondant aux extrémités A_n et B_n du n^{ieme} cycle, en affectant le cycle initial de l'indice 1, et posons :

$$R_n^A = J_{A_n} - J_{A_1} ; \qquad R_n^B = J_{B_n} - J_{B_1}.$$

Dans sa théorie de la reptation, L. Néel [6] [7] a établi que les termes de reptation R_n^A et R_n^B étaient donnés par des expressions de la forme

$$R_n^A = S_{AB} . x_n h_r ; \qquad R_n^B = S_{BA} \, x_n h_r,$$

où h_r est un champ quadratique moyen de reptation qui dépend de l'amplitude du cycle, x_n un coefficient numérique qui ne dépend que de n et où S_{AB} et S_{BA} sont des susceptibilités différentielles irréversibles composées correspondant aux deux extrémités A et B du cycle ; en particulier, les coefficients S_{AB} et S_{BA} sont égaux dans les modèles habituellement utilisés pour représenter les phénomènes d'hystérésis, tandis qu'ils sont nuls pour les cycles symétriques décrits après une désaimantation symétrique dans un champ alternatif décroissant.

Les valeurs de x_n, calculées par L. Néel [6] varient de $x_1 = 0$, $x_2 = 0{,}564$ jusqu'à $x_n = 4{,}861$ pour $n = 10^6$; lorsque n est très grand, x_n est approximativement donné par la formule

$$x_n^2 = 2 \left[\log n - \log \left(x_n \sqrt{2\pi} . \log 2\right)\right]$$

qui montre que x_n varie dans ces codditions à peu près comme $(\log n)^{1/2}$.

Nous donnons ici les résultats de l'étude de R_n^A et R_n^B en fonction de n, toutes choses égales d'ailleurs, pour un fil d'anhyster D non traité (champ coercitif $H_c = 5$ Oe) et deux fils d'acier au carbone (acier I, $H_c = 15{,}6$ Oe ; acier II, $H_c = 13{,}8$ Oe), nous avons choisi H_A et H_B de manière à obtenir une grande reptation à partir d'un état initial d'un des 3 types suivants :

Type « a » : état initial défini par une désaimantation dans un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro, à partir d'une valeur du champ élevé vis-à-vis du champ coercitif : les cycles sont ensuite décrits entre $H_B = 0$ et $H_A = H_c$.

Type « b » : état initial obtenu après aimantation à saturation dans le sens positif : les cycles sont ensuite décrits entre $H_A = -H_c$ et $H_B = 0$.

Type « c » : état initial, à aimantation anhystérétique, obtenu en superposant un champ continu H_D à un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro à partir d'une valeur élevée : les cycles ont été ensuite décrits entre $H_B = -H_c$ et $H_A = +H_c$. Bien que le cycle soit symétrique par rapport à l'origine, on observe ici une reptation importante car l'état initial est très dissymétrique.

Dans tous les cas étudiés, lorsque n est supérieur à 20 et jusqu'aux valeurs les plus élevées ($n = 10^5$) les reptations R_n^A et R_n^B sont des fonctions linéaires de $(\log n)^{1/2}$.

Dans la figure 3, on a porté en fonction de $(\log n)^{1/2}$ les valeurs théoriques de x_n (courbe en traits interrompus) et les valeurs expérimentales (courbes en traits pleins) pour les 3 nuances :

1) expérience du type « a » avec l'acier I ;
2) expérience du type « b » avec l'acier II et l'anhyster D.

Pour chaque nuance, la valeur de h_r a été choisie de manière telle que la pente de x_n pour les valeurs élevées de n soit égale à la pente théorique.

La plupart des courbes expérimentales sont décalées par rapport aux courbes théoriques. Ceci peut s'interpréter en supposant que la théorie de la reptation de L. Néel représente convenablement

les phénomènes lorsque n est grand mais qu'il existe pour les faibles valeurs de n des phénomènes perturbateurs. Il faut probablement compter les phénomènes de bascule qui viennent de faire

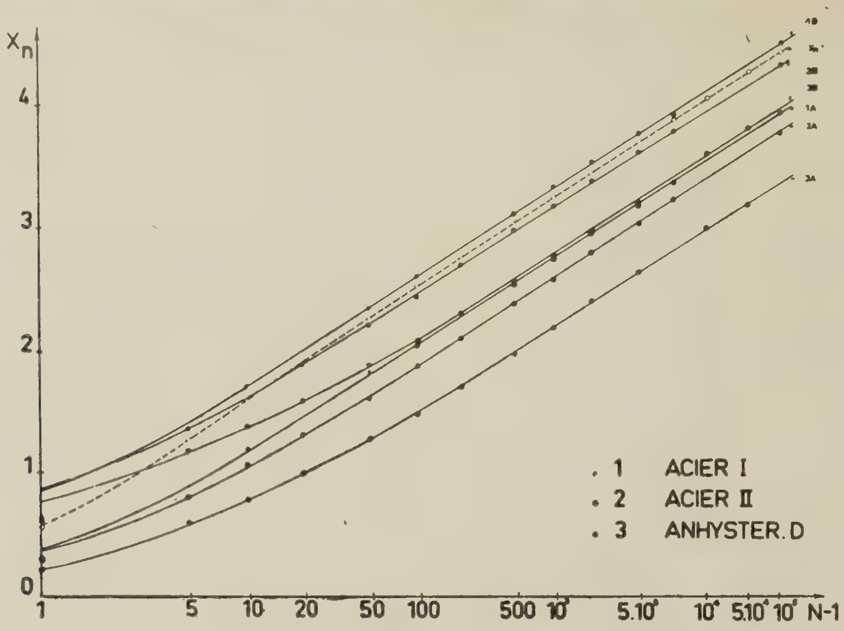


Fig. 3. — Variation de la reptation en fonction de $\sqrt{\log n}$.

l'objet d'une étude théorique de L. Néel [8], [11] et dont nous donnerons plus loin quelques résultats expérimentaux.

Les expériences du type « c » donnent des résultats analogues à ceux que nous venons de décrire.

II. Loi de variation en fonction de l'amplitude de dissymétrie. — En conservant à n une valeur fixe et en faisant varier H_A ou H_B la reptation est fonction de l'amplitude de dissymétrie du champ.

Les premiers résultats se rapportent à des échantillons dont l'état initial est défini suivant le type « a », on décrit ensuite une série de cycles entre les limites $H_A = h$ et $H_B = 0$. On porte, pour des valeurs R_n^B données de n, les valeurs R_n^B ou R_n^A en fonction du champ réduit h/H_c. Les précautions nécessaires sont prises pour éliminer les effets du traînage.

Les figures 4 et 5 donnent pour $n = 50$ et

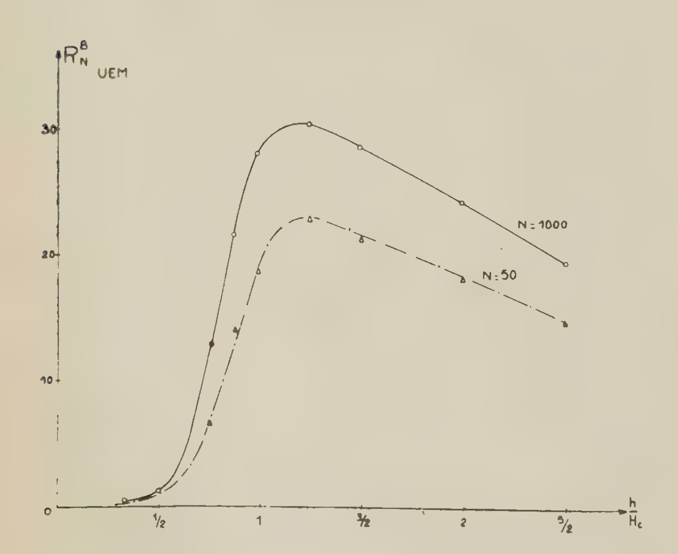


Fig. 4. — R_n^B en fonction de l'amplitude de dissymétrie pour un fil d'anhyster D ($H_c = 5$ Oe).

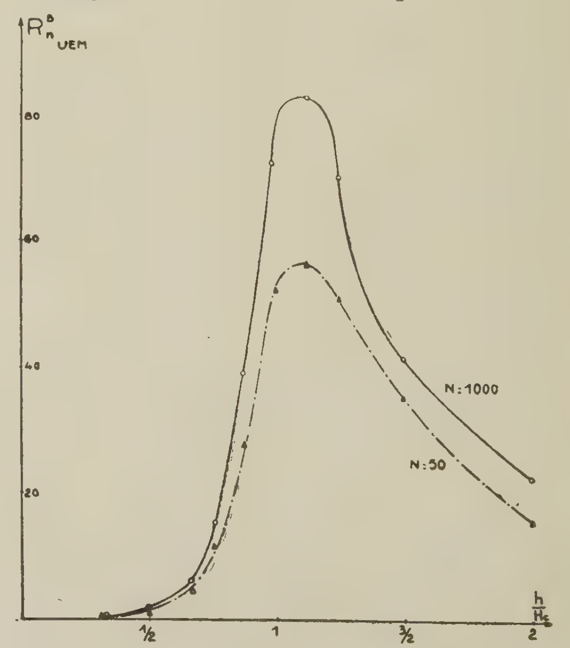


Fig. 5. — R_n^B en fonction de l'amplitude de dissymétrie pour un fil d'acier ($H_c = 13,8$ Oe).

$n = 1\,000$ les valeurs de R_n^B pour un anhyster D ($H_c = 5$ Oe) et un fil acier ($H_c = 13{,}8$ Oe) on obtient des courbes analogues pour R_n^A.

En partant de l'état initial du type « c » (on superpose au champ alternatif décroissant de désaimantation un champ continu égal au champ coercitif), on décrit ensuite des cycles entre les limites $H_A = -h$ et $H_B = +h$.

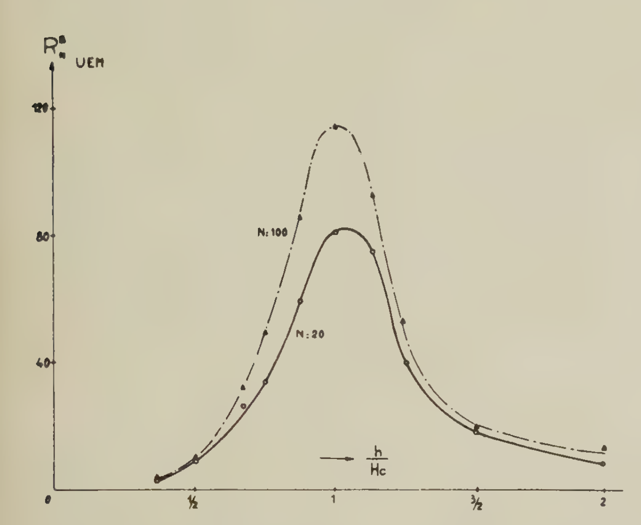


Fig. 6. — Expérience du type « c » : reptation à partir de l'aimantation anhystérétique. R_n^B en fonction de l'amplitude de dissymétrie pour un fil d'acier ($H_c = 13{,}8$ Oe).

La figure 6 donne les valeurs de R_n^B pour $n = 50$ et $n = 100$ en fonction de h/H_c pour le même acier que plus haut.

Toutes ces courbes présentent la même allure générale : la reptation, négligeable lorsque h est inférieur à $H_c/2$, croît ensuite rapidement, passe par un maximum lorsque h est voisin de H_c puis diminue et tend vers zéro pour les grandes valeurs de h. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec des observations de J. C. Barbier [5] faites sur un alnico ($H_c = 200$ Oe) au cours d'une étude du traînage de fluctuations, et des observations de L. Lliboutry sur un tore d'acier doux ($H_c = 1{,}7$ Oe) au cours desquelles ce dernier reconnut que la reptation passait par un maximum pour un champ h voisin du champ coercitif.

L'allure des courbes de variation de R_n^A et de R_n^B en fonction de h/H_c ressemble beaucoup à celle des courbes de variation de la susceptibilité irréversible.

Or, d'après la théorie de L. Néel [7], les termes de reptation R_n^A et R_n^B sont proportionnels aux susceptibilités différentielles irréversibles composées S_{AB} et S_{BA} correspondant aux deux extrémités du cycle : ces deux susceptibilités sans être identiques à la susceptibilité irréversible différentielle classique présentent certaines analogies avec elle : on s'explique ainsi le parallélisme entre les variations avec h des termes de reptation d'une part et de la susceptibilité irréversible d'autre part.

III. Loi de variation en fonction de la température.

— D'après L. Néel [7], la reptation serait due à un petit champ magnétique de caractère aléatoire qui vient se superposer aux champs appliqués H_A et H_B entre lesquels sont décrits les cycles successifs d'hystérésis. En un point donné du milieu magnétique, ce champ conserve une valeur constante, indépendante du temps, aussi longtemps que le champ appliqué H_A ou H_B conserve une valeur constante, mais ce champ de reptation varie d'un point à l'autre de l'échantillon et sa valeur moyenne est nulle par rapport à chacune des coordonnées d'espace.

Il n'existe donc aucune corrélation entre ce champ de reptation et le champ de fluctuations thermiques qui existe réellement d'après les expériences de J. C. Barbier [5] et qui est à l'origine du traînage de fluctuations [9]. D'après ces auteurs, le champ de fluctuations thermiques est une fonction aléatoire du temps.

Pour préciser la nature du champ de reptation, il est utile de reprendre, à différentes températures, les expériences faites à la température ambiante. Nous avons surtout recherché comment évoluait la reptation à des températures inférieures à la température ordinaire. Les installations du laboratoire des basses températures dirigé par M. le Professeur L. Weil, nous ont permis de faire des mesures entre la température ambiante et celle de l'hydrogène liquide. Sur un échantillon d'acier au carbone, nous avons vérifié que :

1° la loi de variation en fonction de n reste la même à 290°K, 77°K et 20°K.

Sur les figures 7, R_n^B est représenté en fonction

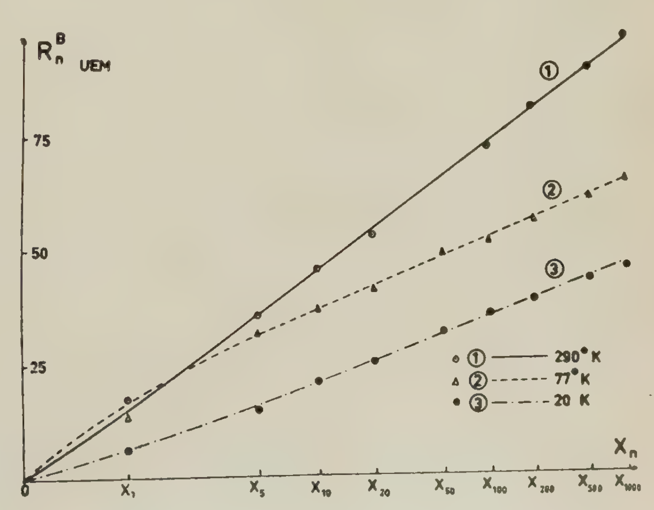


Fig. 7a. — R_n^B en fonction de x_n pour un fil d'acier au carbone ($H_c = 14{,}7$ Oe) après désaimantation à 290 °K, 77 °K et 20 °K.

de x_n pour des expériences du type « a » (*fig.* 7*a*) et du type « b » (*fig.* 7*b*) avec $|H_A| = H_c$ et $H_B = 0$.

Les courbes obtenues sont sensiblement des droites pour $n > 20$. Mais l'amplitude de la reptation est plus grande à la température ordinaire, cette amplitude varie peu ensuite entre 77°K et 20°K.

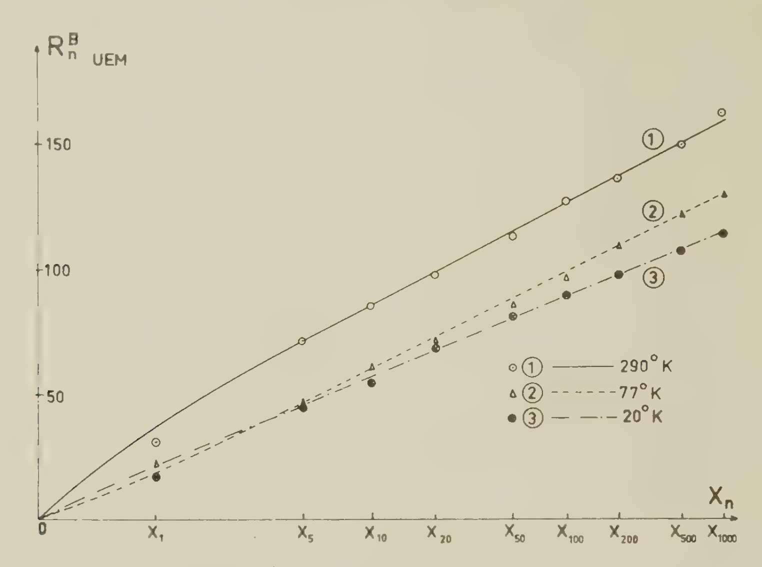


Fig. 7*b*. — R_n^B en fonction de x_n pour un fil d'acier au carbone ($H_c = 14{,}7$ Oe) après saturation à 290 °K, 77 °K et 20 °K.

Fig. 8. — R_n^B en fonction de h/H_c pour un fil d'acier au carbone ($H_c = 14{,}7$ Oe) après désaimantation à 290 °K, 77 °K et 20 °K avec $N = 1\ 000$.

2° La loi de variation en fonction de l'amplitude de dissymétrie, pour un nombre fixé de cycles, se conserve également. Le maximum s'observe toujours aux environs du champ coercitif à la température de l'expérience :

H_c à 290 °K = 14,7 Oe
H_c à 77 °K = 24,2 Oe
H_c à 20 °K = 25,68 Oe.

En portant R_n^B ou R_n^A en fonction du champ réduit h/H_c nous avons le réseau de courbes de la

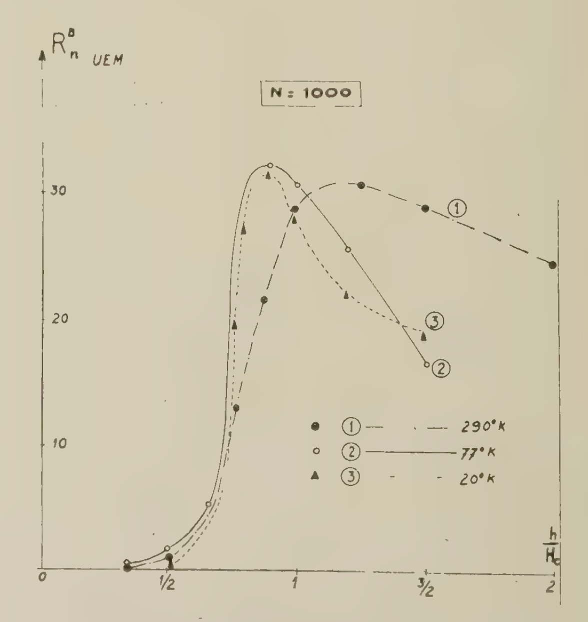


Fig. 9. — R_n^B en fonction de h/H_c pour un anhyster D ($H_c = 5$ Oe) après désaimantation, à 290 °K, 77 °K et 20 °K avec $N = 1\ 000$.

figure 8 pour des expériences du type « a » avec $H_A = h$, $H_B = 0$ et $N = 1\,000$.

Avec un fil d'anhyster D ($H_c = 5$ Oe) et pour des expériences du type « a » ($H_A = h$; $H_B = 0$ et $N = 1\,000$) nous avons le réseau des courbes de la figure 9. Aux températures considérées, les valeurs du champ coercitif sont les suivantes :

H_c à 290 °K = 5,04 Oe
H_c à 77 °K = 6,8 Oe
H_c à 20 °K = 7,26 Oe.

Enfin, d'après les résultats inédits qui nous sont obligeamment communiqués par J. C. Barbier [10] les expériences du même type « a » faites sur un tore d'acier demi-dur ($H_c = 7{,}22$ Oe) donnent un réseau de courbes analogues aux précédentes.

Sur la figure 10, on a représenté $\frac{\Delta B_0}{B_H - B_0}$ en

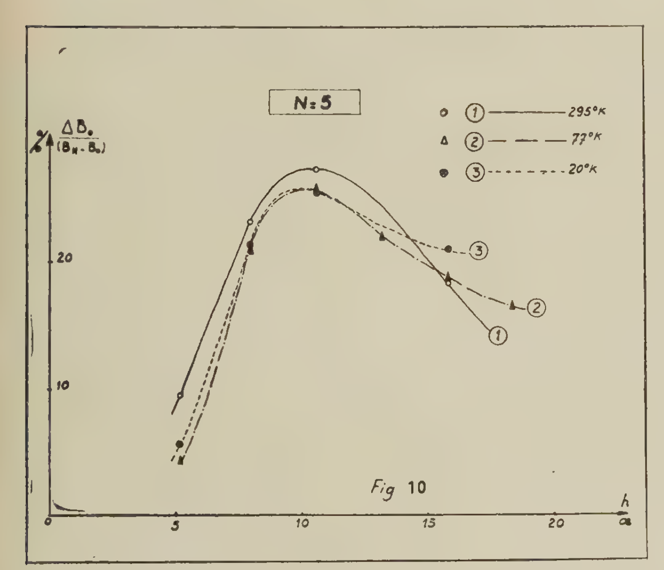


Fig. 10. — Variation relative de la reptation rapportée à l'amplitude du cycle en fonction de h, pour un tore d'acier demi dur à 295 °K, 77 °K et 20 °K avec $N = 5$.

fonction de l'amplitude de dissymétrie h, avec :

ΔB_0 = variation d'induction de la rémanente au bout de n cycles ($n = 5$).

$B_H - B_0$ = variation totale d'induction entre les extrémités A et B du cycle initial.

IV. **Les phénomènes de bascule dans les cycles d'hystérésis.** — Nous avons vu qu'il existe certaines anomalies entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales dans la reptation des tout premiers cycles. Alors que la théorie de L. Néel prévoyait une reptation égale pour les deux extrémités A et B du cycle, nous avons trouvé qu'en général l'extrémité B se déplace plus rapidement que l'extrémité A, et ceci se produit dès le deuxième cycle. Certains phénomènes perturbateurs doivent probablement se superposer à la reptation, et parmi ceux-ci, les phénomènes de bascule paraissent devoir être à l'origine des anomalies signalées. Une étude théorique de ces phénomènes de bascule a été proposée récemment par L. Néel [8], [11].

Au point de vue expérimental, ces phénomènes de bascule se traduisent par le fait que l'aimantation acquise à la 2e application d'un champ H n'est pas nécessairement égale à l'aimantation J_1 obtenue lors de la 1re application de H, l'état initial étant défini par une désaimantation dans un champ alternatif décroissant. Dans le cas des cycles symétriques, on a une *bascule positive* avec $J_2 > J_1$ et dans le cas des cycles dissymétriques, on a une *bascule négative* avec $J_2 < J_1$.

1) *Bascule positive.* — Comme les cycles symétriques sont dépourvus de reptation, la bascule positive est plus facile à mettre en évidence que la bascule négative. A partir d'un échantillon désaimanté dans un champ alternatif décroissant, cette bascule apparaît nettement dès le 2e cycle symétrique décrit, son amplitude est de l'ordre de 2 à 4 % par rapport à la valeur de l'aimantation à la première application du champ dans les cas les plus favorables. En fonction de nombre de cycles décrits, la bascule positive atteint sa valeur limite dès le 2e ou 3e cycle décrit. En fonction de l'amplitude totale du cycle, cette bascule obéit à une loi analogue à celle de la reptation avec un maximum du phénomène situé aux environs du champ coercitif.

Enfin elle se retrouve sur tous les matériaux que nous avons étudiés et elle semble être plus importante à la température ordinaire qu'aux basses températures.

2) *Bascule négative.* — Elle se superpose à la reptation des cycles dissymétriques ; son effet n'est pas limité à la 1re alternance du champ, mais s'étend aussi aux suivantes, en décroissant rapidement.

En mesurant avec soin la reptation des tout premiers cycles (expérience du type a) et par des approximations successives, nous avons pu estimer l'ordre de grandeur des termes de basculement et corriger les valeurs des termes expérimentaux de reptation. On retrouve ainsi le même terme de reptation pour les extrémités A et B du cycle dissymétrique. Comparée à la bascule positive, la bascule négative est environ deux fois plus faible, toutes choses égales par ailleurs. Son amplitude maximum dans les conditions les plus favorables est de l'ordre de 1 à 1,5 % par rapport à la valeur de l'aimantation à la 1re application du champ H. Le maximum du phénomène s'observe également pour une amplitude de l'ordre du

champ coercitif et il semble que la température ne l'affecte que très légèrement.

Nous donnons ci-dessous les résultats expérimentaux pour deux matériaux aux différentes températures. Les cycles symétriques sont décrits entre $H_A = + H_c$ et $H_B = - H_c$ et les cycles dissymétriques, entre $H_B = 0$ et $H_A = H_c$.

La bascule est rapportée ici à la valeur de l'aimantation obtenue à la première application du champ H_A [1].

T	Bascule positive			Bascule négative		
290 °K	cycles symétriques $\pm H_c$	Fil d'acier	4,4 %	cycles dissymétriques 0 ; H_c	Fil d'acier	1,4 %
		Anhyster D	2,5 %		Anhyster D	0,5 %
77 °K	»	Fil d'acier	3,3 %	»	Fil d'acier	1,2 %
		Anhyster D	2,5 %		Anhyster D	1,2 %
20 °K	»	Fil d'acier	2,5 %	»	Fil d'acier	1,1 %
		Anhyster D	1,9 %		Anhyster D	1,2 %

Fil d'acier $H_c = 14,7$ Oe
Anhyster D $H_c = 5$ Oe } à 290 °K.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Fromme (C.), *Pogg. Ann.*, *Ergbd.*, 1875, VII et *Wied. Ann.*, 1878, IV.
[2] Ewing (J. A.), *Phil. Trans.*, 1885, **176**, 569.
[3] Bouasse (H.) et Berthier, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, **8**, 10, 199.
[4] Lliboutry (L.), *Ann. Physique*, 1951, **6**, 731.
[5] Barbier (J. C.), *Ann. Physique*, 1954, **9**, 84.
[6] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2442.
[7] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2668.
[8] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2313.
[9] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 49.
[10] Barbier (J. C.), Résultats inédits.
[11] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2963.

[1] La discussion sur cette communication se trouve reportée p. 231.

LE REPTOGRAPHE ENREGISTREUR AUTOMATIQUE DES PHÉNOMÈNES D'ACCOMMODATION DE L'AIMANTATION

par G. BONNET, D. DAUTREPPE, R. GARIOD
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Chemin-des-Martyrs, Grenoble, France.

Résumé. — L'appareil décrit est destiné à l'étude des phénomènes transitoires représentant l'accommodation de l'aimantation dans un ferromagnétique. L'enregistrement est continu et peut être poursuivi pendant une durée de 1 seconde avec une précision meilleure que 1 %. Grâce à un appareil à désaimanter d'un type nouveau et à un programmeur le cycle de mesure est rendu automatique.

Abstract. — The apparatus described is intended for studying the transient effects representing magnetization accommodation in a ferromagnetic body. The recording process is continuous, and can be continued for a duration of 1 second with a precision betten than 1%. The cycle of measurement is rendered automatic by a new type of demagnetising equipment and a programming device.

Introduction. — L'établissement point par point de la courbe continue d'évolution de l'aimantation dans un ferromagnétique est une opération fort longue, qui tend même à devenir impossible lorsqu'on se trouve en présence de phénomènes transitoires d'accommodation. Tel est le cas par exemple pour l'étude de la reptation des cycles dissymétriques dans les tores.

M. Néel eut alors l'idée de réaliser un appareil susceptible d'opérer de tels enregistrements d'une façon continue et sans intervention de l'opérateur. Cet automatisme devait permettre d'étendre le domaine d'investigation à une échelle de temps que les méthodes manuelles ne permettaient pas d'envisager. Tel est le but essentiel de l'appareil présenté ici. Bien entendu, il s'agit d'un appareil de mesure, et pour qu'il puisse apparaître valable comme tel, il était nécessaire de lui assurer une certaine précision. D'où la source de quelques difficultés : intégration fidèle de la tension induite dans un enroulement auxiliaire pendant une durée aussi longue que possible ; l'intégration fidèle implique un fort affaiblissement, d'où la nécessité de la faire suivre par un amplificateur à courant continu stable d'un niveau d'entrée très faible ; le comportement purement transitoire de l'ensemble limite considérablement le nombre de tours de l'enroulement auxiliaire, ce qui ne permet pas de jouer sur ce facteur pour augmenter la sensibilité.

Description de l'appareil. — Le schéma d'ensemble est représenté par la figure 1. Il comporte les éléments principaux suivants :

1° Générateur de champ. — A partir d'une impulsion de commande fournie à un instant quelconque, ce générateur délivre : la composante continue du courant magnétisant ; sa composante alternative qui n'est établie qu'au moment précis où la phase passe par une valeur déterminée à l'avance.

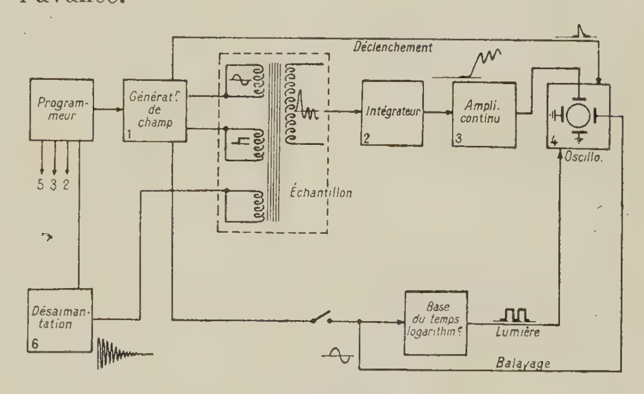


Fig. 1. — Schéma général.

2° Intégrateur. — La fidélité de la réponse transitoire étant primordiale, il s'est avéré impossible d'utiliser, soit un amplificateur précédant le réseau intégrateur, soit un intégrateur électronique à contre-réaction. Limités aux réseaux passifs, il nous a fallu trouver un compromis entre

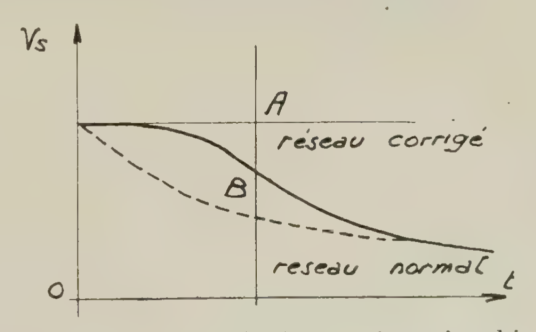


Fig. 2. — Réponse de l'intégrateur à une impulsion.

la précision et l'amplitude de la tension de sortie. Nous avons introduit un réseau compensé permettant d'obtenir comme réponse à une impulsion d'entrée, une tension dont l'allure est reportée figure 2 (tangente initiale horizontale).

L'erreur AB est de 0,5 % au bout d'une seconde. Pour obtenir ce résultat, un réseau non compensé fournirait une tension de sortie 10 fois plus faible.

3 Amplificateur continu. — Cet amplificateur doit présenter des caractéristiques en général contradictoires : niveau d'entrée très faible (100 μV), impédance d'entrée supérieure à 10 MΩ, transmission de la composante pseudo-continue qui caractérise l'accommodation de l'aimantation. Nous avons été amenés à introduire un procédé de rattrapage automatique de la dérive lente. Strictement parlant, l'amplificateur n'est pas un véritable ampli à courant continu, mais sa fréquence de coupure inférieure est de l'ordre de 1 millième de Hz, ce qui assure le passage d'une tension constante pendant la durée nécessaire à l'opération (1 sec.) avec une erreur finale inférieure à 10^{-3}. Toute tendance à une dérive du zéro est corrigée périodiquement avant chaque opération. La rapport signal/bruit a pu être amené au taux de 50.

4° Oscilloscope. — On utilise un appareil à entrée symétrique. Deux modes opératoires sont possibles :

— Représentation $\mathcal{B}$ (*t*) par balayage en dents de scies déclenché au début de l'opération par le générateur de champ.

— Représentation $\mathcal{B}$ (*H*). Le balayage horizontal est donné par un signal proportionnel au courant magnétisant. Dans ce dernier cas, la représentation risquant d'être confuse, on a introduit la possibilité de n'enregistrer qu'un certain nombre de cycles, ordonnés suivant une progression géométrique de raison 2. C'est le rôle de la base de temps logarithmique qui commande l'éclairement du tube. Il n'apparaît que les 1er, 2e, 4e, 8e, ... cycles.

5° Désaimantation. — Assurée automatiquement en 20 secondes, par un appareillage électronique d'un type nouveau.

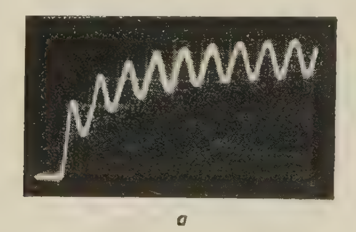
6° Programmeur. — Toutes les opérations sont commandées à l'aide d'un système mécanique, dans l'ordre suivant : mise à zéro de la base de temps, et effacement de la mémoire de l'amplificateur ; désaimantation ; branchement de l'amplificateur ; application du champ magnétisant et déclenchement du balayage ; coupure du champ.

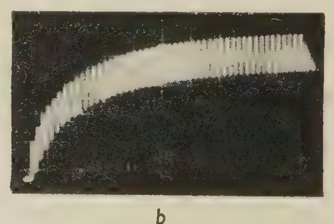
Le programmeur s'arrête automatiquement à la fin du cycle qui dure une minute.

Les détails concernant la partie électronique du Reptographe n'entrent pas dans le cadre de ce colloque. Ils seront publiés incessamment dans *Le Journal de Physique et le Radium* [6].

Exemples d'utilisation de l'appareil. — 1° Enregistrement des cycles dissymétriques décrits entre 0 et Hc.

a) *Tore en corde à piano* Ø 30/100. — Après les travaux de L. Lliboutry [1] et J. C. Barbier [2], les derniers résultats de Nguyen-Van-Dang [3] indiquent pour ce matériau une reptation importante, laquelle présente un maximum entre 0 et H_c.


a


b

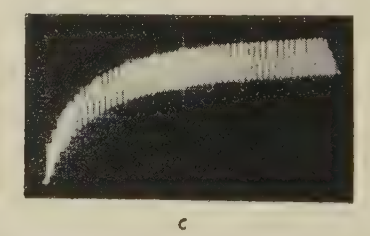

c

Fig. 3. — Tore corde à piano

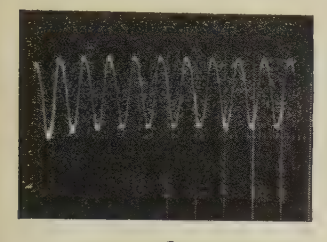
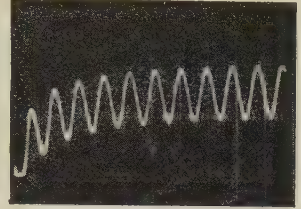
3*a*) Cycles (0, H_c) $T = 300$ °K $f = 10$ Hz
3*b*) Cycles (0, H_c) $T = 300$ °K $f = 50$ Hz
3*c*) Cycles (0, H_c) $T = 300$ °K $f = 50$ Hz

C'est sur lui qu'ont porté nos premiers essais. Les enregistrements sont reproduits sur clichés 3*a*, 3*b*, 3*c*, pour $\mathcal{B}$ (*t*) et 6 pour $\mathcal{B}$ (*H*).

La capacité de l'appareil étant limitée à 1 seconde, on enregistre, suivant la fréquence, de 10 à 100 cycles d'hystérésis.

Or, on constate que le régime d'accommodation est bien plus important que ce qu'indiquent les mesures effectuées au balistique pour les mêmes limites de champ. De plus, cette accommodation semble dépendre de la fréquence. Cette influence manifeste du temps pourrait peut-être s'expliquer par l'intermédiaire du traînage magnétique ou aussi des courants de Foucault (cependant, la constante de temps de ces derniers [5] est de l'ordre de 10^{-3} seconde seulement, et la constante de temps d'établissement du courant magnétisant du même ordre de grandeur).

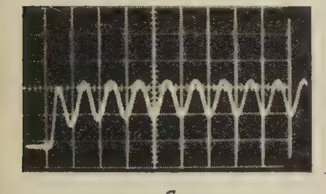
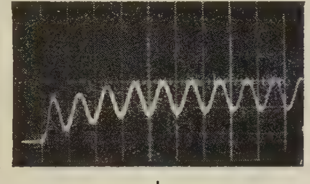
b) *Tore en tôle* 35/100, *Fe-4 % Si.* — L'influence de la fréquence est encore très visible (clichés 4*a* et 4*b*) au point que l'accommodation est pratiquement terminée dès le 3e cycle pour la fréquence 10 Hz.

a b

Fig. 4. — Tore Fe-Si (4 % Si).
4*a*) Cycles $(0, H_c)$ $T = 300$ °K $f = 10$ Hz
4*b*) Cycles $(0, H_c)$ $T = 300$ °K $f = 50$ Hz

Ces expériences ont été reconduites dans les mêmes conditions mais à la température de l'azote liquide.

a b

Fig. 5.
5*a*) Cycles $(0, H_c)$ $T = 78$ °K $f = 10$ Hz
5*b*) Cycles $(0, H_c)$ $T = 78$ °K $f = 50$ Hz
noter la reproductibilité.

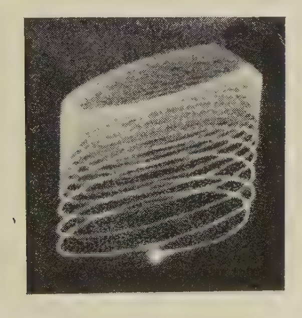


Fig. 6. —Enregistrement $B(H)$, cycles $(0, H_c)$.

On constate, (clichés 5*a*, 5*b*) que le phénomène garde la même allure génerale. Ce comportement à basse température semble indiquer à première vue que le traînage de diffusion n'est pas la cause primordiale dans la dépendance accommodation-fréquence.

Des expériences sont actuellement en cours pour séparer l'influence des différents facteurs. Les résultats seront publiés ultérieurement.

2° Autres applications. — Par ses caractéristiques, l'appareil est susceptible d'enregistrer tous les phénomènes transitoires d'accommodation ou de désaccommodation de l'aimantation, pendant un temps de 0 à 1 seconde. Citons : étude du basculement des cycles symétriques, étude continue du traînage dans des temps plus courts que ceux accessibles par les autres méthodes.

De même, il peut s'adapter sans grande transformation de structure à l'étude d'autres phénomènes physiques qui sont observables au moyen de leur dérivée temporelle : traînage diélectrique, ferroélectricité, piézoélectricité etc...

Nous tenons à remercier M. Néel, directeur du Centre d'Études nucléaires de Grenoble, pour les nombreux conseils qu'il nous a prodigués tout au long de cette étude. Nous remercions également tous nos collaborateurs, et en particulier, M. Ferruit, technicien au Laboratoire d'Électronique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Lliboutry (L.), *Thèse*, 1950.
[2] Barbier (J. C.), *Thèse*, 1953.
[3] Comm. Soc. Franç. Phys., Grenoble, 20 février 1958.
[4] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 27 mai 1957.
[5] Wwedensky (B.), *Ann. Physik* (4), 64, 609-620.
[6] Bonnet (G.) et Gariod (R.), *J. Phys. Rad.*, 1958, **19**, 160 A-166 A.

DISCUSSION

sur l'ensemble des trois dernières communications.

M. Vautier. — Je voudrais savoir si l'allure des phénomènes de reptation et de bascule est la même quelle que soit la nature du signal alternatif appliqué à l'échantillon, en particulier si elle est la même pour des signaux carrés et des signaux sinusoïdaux.

M. Néel. — La fréquence ne semble pas avoir d'influence sensible : la forme du signal alternatif ne joue donc pas, tout au moins aux fréquences assez basses auxquelles les expériences ont été jusqu'ici limitées.

M. Hoselitz. — Je veux demander si vous avez fait des comparaisons du phénomène de la reptation avec le traînage magnétique statique. Il me semble qu'il y aura une corrélation entre les deux phénomènes.

M. Néel. — La seule corrélation qui semble exister entre la reptation et le traînage magnétique consiste en ce que, dans les deux cas, on peut en représenter les effets au moyen d'un champ magnétique fictif agissant sur deux susceptibilité irréversibles assez voisines l'une de l'autre. Mais tandis que le champ fictif équivalent au traînage

magnétique de fluctuations provient vraisemblablement des oscillations thermiques de l'aimantation spontanée, le champ fictif de reptation provient des répartitions différentes des domaines élémentaires voisins, au cours des différents cycles successifs.

M. Ferro. — Est-ce que la reptation dépend de la vitesse de mesures successives ?

M. Néel. — Cette vitesse ne semble jouer aucun rôle, tout au moins lorsque sont faites les corrections nécessaires pour tenir compte du traînage magnétique.

Mr. Wohlfarth. — Have these phenomena been observed in magnetic recording tapes where they may have great practical importance ?

M. Néel. — Il semble bien que la reptation ait été observée dans ces conditions, mais sans jamais avoir fait l'objet d'une étude systématique.

M. de Gennes. — Quel est l'ordre de grandeur du champ aléatoire de reptation ?

M. Néel. — De l'ordre du centième du champ coercitif.

SOME CONSEQUENCES OF THE ANALYTICAL THEORY OF THE FERROMAGNETIC HYSTERESIS

By G. BIORCI and D. PESCETTI,
Istituto Elettrotecnico Nazionale Galieo Ferraris, Torino, Italie.

Résumé. — On donne une description de quelques propriétés des transformations dans le plan (J, H) d'un matériau ferromagnétique. En adoptant le modèle de Preisach, on considère que le matériau est composé d'éléments de volume indépendant dont le comportement magnétique est complètement représenté par un cycle rectangulaire et on suppose que la distribution des cycles élémentaires est statistiquement indépendante de J et de H, distribution qui est une propriété du matériau.

La propriété la plus intéressante se rapporte à la détermination de la région du plan (J,H) dans laquelle la courbe d'aimantation peut être placée, une fois que le cycle d'hystérésis est donné, et de la région où le cycle d'hystérésis peut être trouvée lorsqu'on connaît la courbe d'aimantation. Le champ coercitif d'un cycle symétrique ne peut pas être plus grand que le champ magnétique correspondant à $J_v/2$ sur la courbe d'aimantation ; J_v est l'intensité d'aimantation correspondant au sommet du cycle.

Abstract. — Some properties of the transformations in the (J, H) plane of a ferromagnetic material are described. They are consequences of the Preisach model which considers the material as composed of independent elements of volume whose magnetic behaviour is wholly described by a rectangular loop, and assumes that the distribution of elemental loops, statistically independent of J and H, is a property of the material.

The most interesting property concerns the determination of the region of the plane (J, H) where the magnetization curve can be found, once the loop is known, and the region where the loop can be found, once the magnetization curve is given. The coercive force of a symmetrical loop cannot be larger than the field strength corresponding to $J_v/2$ on the magnetization curve, J_v being the intensity of magnetization at the vertex of the loop.

1. — A formal theory of ferromagnetic hysteresis, based on a generalization of Preisach's theory [1], has been proposed recently [2]. It is assumed that the magnetic behaviour of an infinitesimal volume of a ferromagnetic material is wholly described by a rectangular loop of sides $H = a$, $H = b$, $J = \pm J_s$. Then it is possible to deduce, from the knowledge of the magnetization curve and the saturation loop, a function $\varphi(a,b)$, which is assumed to be unique. This function is essentially the probability density of finding an elemental loop of sides a and b. If an arbitrary path of H is given, it is possible to determine a surface S in the plane (a, b) which corresponds to that path. In fact, when the material is demagnetized, the loops contained in the triangle OBC, Fig. 1a, are positively magnetized, the others negatively. When the field

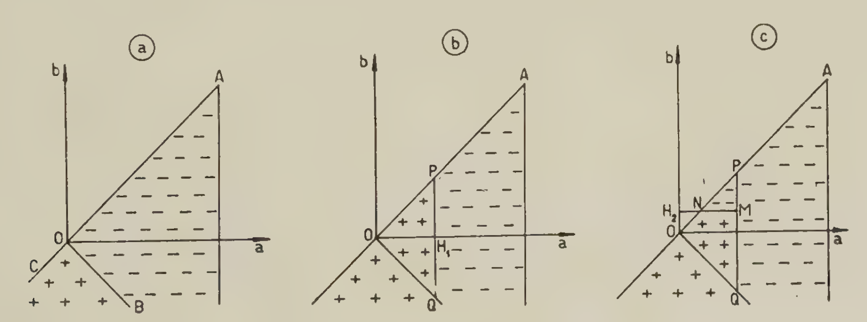


Fig. 1. — Set of the elemental loops in the (a, b) plane
a) in the demagnetized state ; b) after having applied $H_1 > 0$; c) after having gone from H_1 to $H_2 < H_1$.

$H_1 > 0$ is applied, the magnetization of those volume elements which have $a \leqslant H_1$ becomes positive (*Fig.* 1b). If the field strength is now reduced to $H_2 < H_1$ the magnetization of those volume elements which have $b \geqslant H_2$ again becomes negative (*Fig.* 1c). The net magnetization at the end of the process is due to the loops contained in the surface ONMQ. The pro-

cedure is similar when more complicated processes are considered. The integral of $\varphi(a,b)$ over the surface S gives the intensity of magnetization at the end of that path of H. Several experimental checks of the validity of the theory have been reported [2].

Here we shall present a few general properties of the ferromagnetic hysteresis which follow from the existence and uniqueness of $\varphi(a,b)$. We shall refer only to the basic property of $\varphi(a,b)$ of

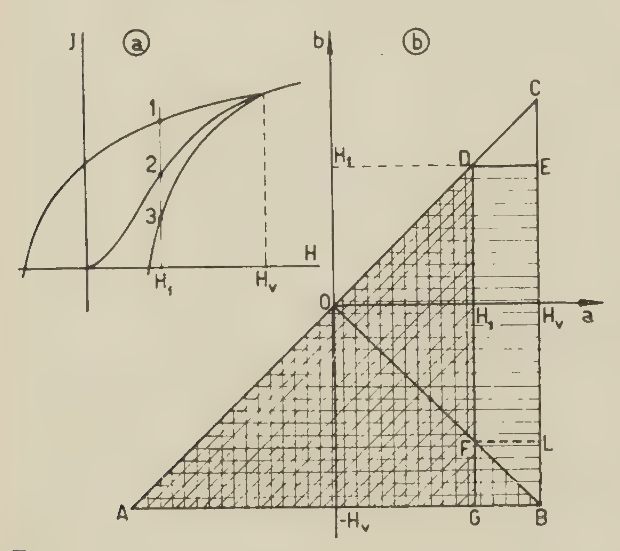


Fig. 2. — A symetrical loop (a), and the surfaces of the (a,b) plane corresponding to points 1, 2, 3.

being positive or zero in the whole (a,b) plane, owing to its nature of probability density. Moreover, we recall that in general the intensity of magnetization at the end of a given path of H is equal in magnitude and opposite in sign to the intensity of magnetization at the end of a path of H obtained from the preceding by changing H into $-H$ everywhere. This means that

$$\varphi(a,b) = \varphi(-b, -a).$$

2. — The main properties concern the mutual relationships between magnetization curve and symmetrical loops. Let us consider a symmetrical loop with maximum field strength H_v (*Fig.* 2*a*) ; and examine the intensity of magnetization corresponding to the points 1, 2, 3, by means of the (a,b) plane, Fig. 2*b*. The surface S_1 corresponding to point 1 is ADEBA, that (S_2) corresponding to point 2 is ADFBA, that (S_3) corresponding to point 3 is the triangle ADGA. It turns out easily that :

$$S_1 - S_2 = \text{DEBFD} = \text{DELFD} + \text{FLBF}$$
$$S_2 - S_3 = \text{FBGF}.$$

Because of the mentioned symmetry of $\varphi(a,b)$ with respect to the line OB, it is easily proved that $(J_1 - J_2) \geqslant (J_2 - J_3)$. In fact $J_1 - J_2$ includes the integral of $\varphi(a,b)$ over the rectangle DELFD which does not appear in $J_2 - J_3$, whereas the other surfaces are in common. This integral is positive, or at least zero. Furthermore $J_2 > J_3$, because J_2 includes the integral of $\varphi(a,b)$

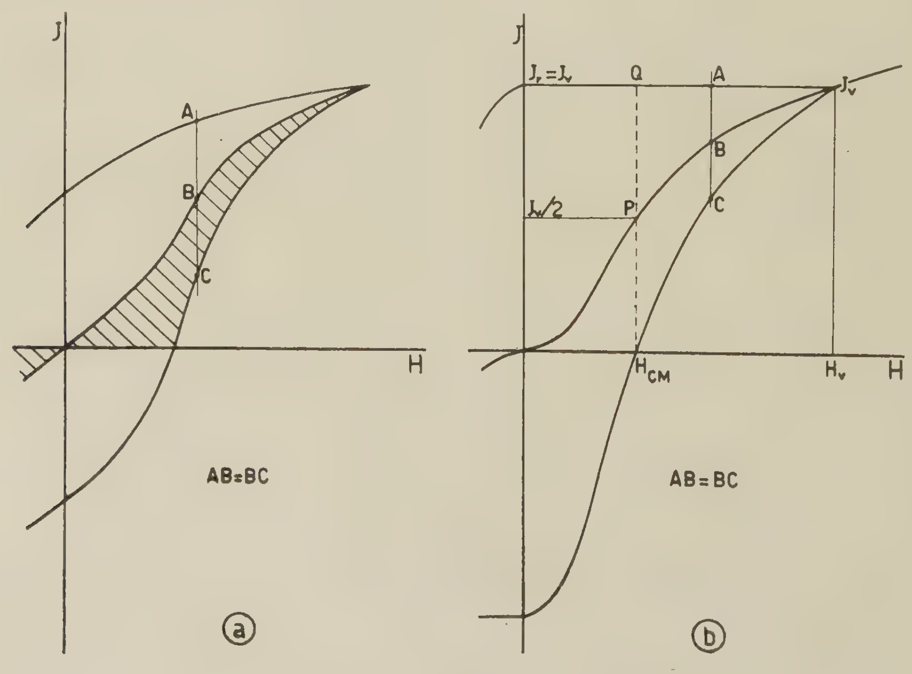


Fig. 3.

a) Region where the magnetization curve can be found if the loops is given.
b) Region where the loop can be found if the magnetization curve is given.

over the triangle FBGF. Therefore we can conclude that : *The magnetization curve does not cross any symmetrical loop (except at their vertexes). Furthermore the magnetization curve lies below (or at least coincides with) the mean curve of the loop.* By mean curve of the loop we mean the locus of the middle points of the chords of the loop parallel to the J-axis. Hence, given the loop, the region where the magnetization curve can be found is known (*Fig. 3a*). We can also note that all points of the loop between the vertex and the remanence cannot be higher than the vertex itself. In fact, $\varphi(a,b)$ is positive, or at least zero, in the triangle OH_vCO (*Fig. 2b*). This consideration, together with the preceding ones, enables us to determine the region of the (J, H) plane where a symmetrical loop can be found, once the magnetization curve and H_v are known (*Fig. 3b*). In fact the intensity of magnetization J_v at the vertex corresponds to H_v on the magnetization curve. Then let us draw a straight line parallel to the H-axis from J_v to J_r. From each point A of J_vJ_r let us draw the parallel to the J-axis. It crosses the magnetization curve in B. The other point of the loop cannot be lower than C, such that AB = BC. The locus of the points C determines a curve which is certainly external to the real loop. The point H_{CM} where this curve crosses the H-axis is therefore at the right of the real coercive force of the loop having the vertex at (H_v, J_v). The point H_{CM} can be easily identified. In fact for it, the following relationship holds : $H_{CM}P = PQ$. Therefore we conclude that : *The coercive force of a symmetrical loop having the vertex at (H_v, J_v) is lower than the field strength corresponding, on the magnetization curve, to the intensity of magnetization equal to one half of the intensity of magnetization J_v of the vertex.*

This property can be easily verified on many materials, from the data of the literature. In Table I we have collected the coercive forces of many materials and the corresponding theoretical limits H_{CM}, obtained in the way explained above (*Fig. 3b*).

TABLE I

Material	J_s or J_r kilogauss	H_C Oe	H_{CM} Oe
Iron	21.2	1.0	2.5
Iron	9.6	1.0	1.25
Iron	5.2	0.7	0.87
Fe-Si 4 %	19.7	0.5	1.8
Mumetal	6.7	0.05	0.05
Hyperm 5 T	20.0	0.2	0.7
Hyperm 50	15.0	0.1	0.27
Hyperm 800	8.0	0.01	0.09
Hyperm Co 35	24.0	2.6	5.1
Deltamax	15.1	0.06	0.09
4-79 Mo-Permalloy	6.2	0.04	0.45
Supermalloy	7.0	0.006	0.008
Alnico	10.3	410	440
Alnico	6.2	310	340

3. — Other properties of the loops can be found by referring to the function $\varphi(a,b)$. Let the field strength H follow an arbitrary path. Then let the field strength go from H_A to $H_B < H_A$ and from H_B to H_A several times. If we follow these paths of H on the (a,b) plane we find that the third and the following loops are identical to the second. Furthermore, when the transformation $H_A \rightarrow H_B$, or its opposite, are made, only the elemental loops contained in the triangle PQMP (*Fig. 4a*) undergo inversions, while the set of the

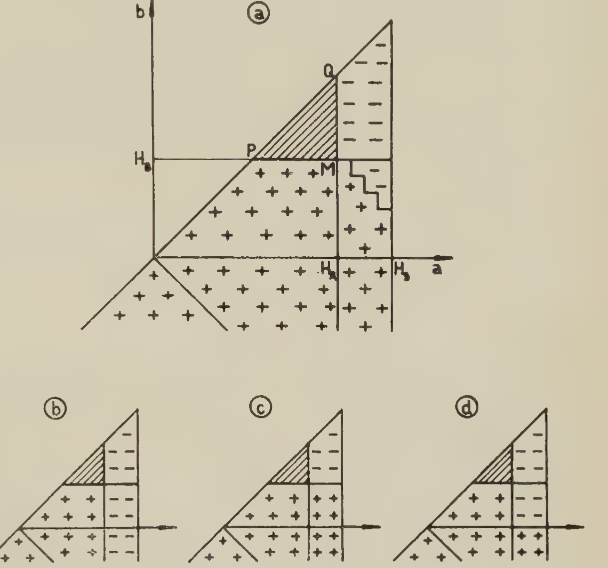


Fig. 4. — *a*) A loop having extreme field strengths H_A and H_B. The set of the loops at the right of MH_A depends on the previous path of H, as shown in the following.
b) The loop is traced with the path of H :
$O \rightarrow H_A \rightarrow H_B \rightarrow H_A \rightarrow H_B$.
c) The loop is traced with the path of H :
$O \rightarrow H_S \rightarrow H_B \rightarrow H_A \rightarrow H_B \rightarrow H_A$
(H_S corresponds to saturation).
d) The loop is traced with the path of H :
$O \rightarrow H_S \rightarrow O \rightarrow H_A \rightarrow H_B \rightarrow H_A \rightarrow H_B$.

loops in the remaining parts of the (a,b) plane, which is a function of the previous path of H, simply give a biasing J to the loop. It is therefore proved that : *The shape of a stable loop between the field strengths H_A and H_B, symmetrical or not, depends only on H_A and H_B, and does not depend on the mean intensity of magnetization of the loop,* which, can be varied in an arbitrary way, within certain limits, by varying the initial path of H (*Fig. 4b, 4c, 4d*).

It could also be proved that, after having gone from H_A to H_B and *vice versa* at least twice, that is after having traced a stable loop between the limits H_A and H_B, any other path of H contained

in the range H_A, H_B cannot bring the representative point in the (J, H) plane outside that loop. That is : *After having traced an arbitrary stable loop, any path of H in the range of the field strengths at the vertexes of the loop gives a transformation in the (J, H) plane which cannot cross the loop itself, but is wholly contained inside it.*

Finally, it could be easily proved that a loop between the field strengths H_A and H_B ($H_A > H_B$) is internal to a loop between H'_A and H'_B, if $H'_A > H$ and $H'_B < H_B$, provided the initial path of H is the same. In particular : *A symmetrical loop does not cross any other symmetrical loop.*

Of the properties described in this section some have an experimental proof, as the property of not intersecting symmetrical loops. For others there are not sufficient data in the literature, and an experimental check should be useful. In particular, the property that a loop depends only on the extreme field strengths and not on the average intensity of magnetization, if experimentally confirmed, should prove that $\varphi(a,b)$ does not depend on H and J, because the shape of a loop, determined by a small region of the (a,b) plane, is independent of the set of the elemental loops contained in the remaining parts of the plane (*Fig.* 4*a*, 4*c*, 4*d*). It is worth recalling that all the properties here explained proceed from the model of rectangular elemental loops, and therefore are valid only where the irreversible processes are large compared to the reversible ones.

REFERENCES

[1] Preisach (F.), *Z. Physik*, 1935, **94**, 277.
[2] Biorci (G.), Pescetti (D.), *Nuovo Cimento*, 1958, VII, n° 6, 829.

HYSTERESIS LOSSES ALONG OPEN TRANSFORMATIONS

By G. BIORCI and A. FERRO (*),
Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris, Torino, Italie.

Résumé. — Si la courbe d'aimantation et le cycle à saturation sont connus, on démontre que la théorie analytique de l'hystérésis, qui détermine la valeur de J à la fin d'un parcours arbitraire de H, peut être étendue au calcul des pertes causées par l'hystérésis au cours d'une transformation arbitraire, ouverte ou fermée, dans le plan (J, H). Les données théoriques ont été calculées pour un échantillon de fer doux et pour un matériau du type Alnico. Ces dernières ont été comparées avec les données expérimentales de Bates et Simpson obtenues pour un matériau analogue. L'accord quantitatif entre les courbes expérimentale et théorique est satisfaisant.

Abstract. — It is shown that the analytical theory of hysteresis, which determines the value of J at the end of an arbitrary path of H if the magnetization curve and the saturation loop are known, can be extended to compute the energy losses due to hysteresis along an arbitrary transformation, open or closed, in the (J, H) plane.

The theoretical data have been computed for a soft iron specimen and for an Alnico type material. The latter have been compared with experimental data taken by Bates and Simpson on a similar material. The quantitative agreement between theoretical and experimental curves is quite satisfactory.

1. **Introduction.** — In a recent paper [1] the formal theory of hysteresis given by Preisach [2] has been considered in a more general way. It is assumed that a ferromagnetic specimen can be represented as composed of infinitesimal volume elements, each of them being characterized by a rectangular loop of sides a, b, J_s and $-J_s$. Hence a function $\varphi(a,b)$ is defined which is essentially the probability density of finding an elemental volume having a loop with given a and b, that is $[\varphi(a,b).\mathrm{d}a.\mathrm{d}b]$ is the probability of finding a loop having one side falling between a and $(a + \mathrm{d}a)$ and the other between b and $(b + \mathrm{d}b)$. $\varphi(a,b)$ has therefore the dimensions of H^{-2}. This function $\varphi(a,b)$ should not depend on the macroscopic magnetic state of the specimen, but should be an intrisic property of the material. All the hysteresis properties of the specimen should be deducible from this function. In fact, given an arbitrary path of H it is possible to find which elemental volumes have undergone a magnetization inversion (or several inversions). It is easy to prove that the volume elements whose magnetization has been reversed an odd number of times fill a surface S in the (a,b) plane. The integral of $\varphi(a,b)$ over S gives the intensity of magnetization at the end of the path of H, apart from a factor J_s. In the paper quoted [1] it has been shown that the function $\varphi(a,b)$ of a specimen can be determined from the knowledge of the magnetization curve and saturation loop of the specimen. This determination appears possible only under the assumption that $\varphi(a,b)$ can be expressed as $\varphi_1(a).\ \varphi_2(b)$. In that paper the function $\varphi(a,b)$ was determined as an example for two materials, having quite different ratios J_s/J_r. Several transformations in the (J, H) plane were then computed. The agreement with experimental data was very satisfactory.

(*) Laboratori FIAT, Torino, Italie.

Here we wish to show that the hysteresis losses along the transformations in the (J, H) plane, in particular along open transformations, can also be computed from $\varphi(a,b)$. Since in turn $\varphi(a,b)$ can be deduced from the magnetization curve and the saturation loop, we conclude that all hysteresis phenomena, including the irreversible heat exchanges, are contained in the magnetization curve and saturation loop.

At this point it is useful to recall that along an open transformation in the (J, H) plane reversible and irreversible heat exchanges are observed. The reversible heat transfer is due to the variation with temperature of the intrinsic magnetisation and anisotropy constant. The reversible processes have been widely studied by Stoner [3], Bates [4] et al. The irreversible heat exchanges are due to irreversible displacements of the Bloch walls.

The model of elemental rectangular loops gives information only on the irreversible heat exchanges.

2. **Computation of the hysteresis losses.** — Let us consider a volume element dv, and the corresponding loop (*fig.* 1). If we start from F $(H = 0)$ and apply increasing field strengths up to a value $H_1 > a$, and we then go back to $H = 0$, the hysteresis energy loss is obviously given by

$2J_s\,(a - b)\,dv$. On the other hand there are no energy exchanges along the transformations FB, CG, GD, AF (*fig.* 1). The energy changes only

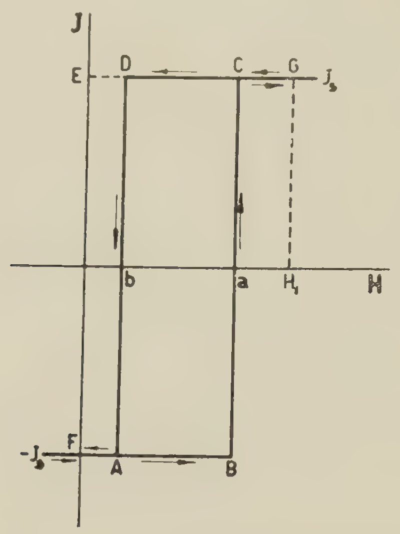


FIG. 1. — The rectangular loop of an infinitesimal volume element dv.

along the transformations BC and DA. As far as the energy losses are concerned, it does not seem plausible that transformation BC and DA are different. It appears reasonable to believe that half of the total energy $2J_s\,(a - b)dv$ is lost along BC, and the other half along DA. This means that in the volume dv the inversion of magnetization from $-J_s$ to J_s is associated with the same energy loss as the inversion from J_s to $-J_s$.

Now let us consider an arbitrary path of H. As stated above, it is possible to find a surface S in the (a,b) plane containing all the elemental loops which have undergone an odd number of inversions. Those loops suffice to determine J at the end of that path of H, but the losses along that path also depend on the loops which have undergone an even number of inversions. Hence one has to consider a surface S_1 which contains all the loops which have undergone inversions during the process, and has to keep in mind that each part of S_1 has to be taken in account as many times as the number of inversions of the corresponding loops. Finally, the expression of the energy losses along that path of H is

$$W = J_s \int_{S_1} \varphi(a, b)\,(a - b)\,da\,db. \tag{1}$$

In particular, if one describes the saturation loop, the surface S_1 is the whole (a,b) plane, counted twice. In fact, when the material goes from $+J_s$ to $-J_s$ the whole plane is covered by straight lines parallel to the a-axis (as MN in

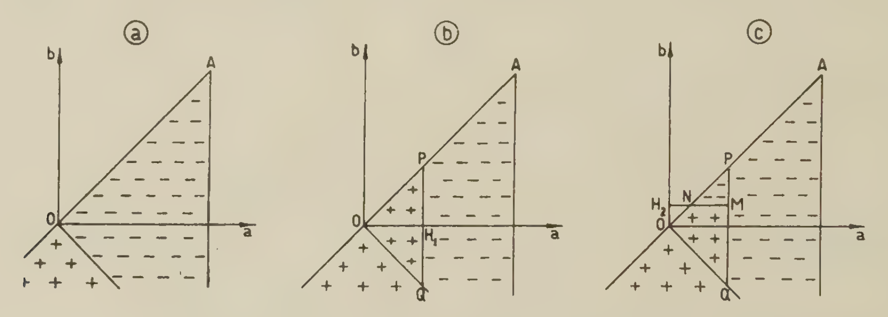


FIG. 2. — Representation in the (a, b) plane of the following path of H : $O \to H_1 \to H_2 (0 < H_2 < H_1)$ *a)* Demagnetized state ; *b)* $H = H_1$; *c)* $H = H_2$.

Fig. 2*c*), and going back from $-J_s$ to $+J_s$ the whole plane is covered again by lines parallel to the b-axis (as PQ in fig. 2b). Hence for the saturation loop eq. (1) gives

$$W_L = 2 . J_s . \int_A \varphi(a,b)\,(a - b)\,da\,db \tag{2}$$

A being the whole (a,b) plane.

For instance, in the simple case of a rectangular loop material, where $b = -a = \text{const} = H_s$, eq. (2) gives correctly :

$$W_L = 4H_c\,J_s \int_A \varphi(a,b)\,da.db = 4H_c J_s$$

since the integral of $\varphi(a,b)$ over the whole plane is equal to unity. As for the way of applying eq. (1) let us consider, as an example, the following path of H, starting from demagnetized material (*Fig.* 2*a*) : from $H = 0$ to $H = H_1 > 0$ and then from H_1 to H_2 $(0 < H_2 < H_1)$. Going from $H = 0$ to $H = H_1$ the magnetization of the loops contained in the triangle OPQ (*fig.* 2*b*) becomes positive. The losses in this process are given by eq. (1), S_1 being the triangle OPQ. Going from H_1 to H_2 the magnetization of the loops contained in the triangle PMN again become negative. Hence the losses in this part of the process are given by eq. (1), S_1 being now the triangle PMN. The losses along the whole transformation are thus :

$$W = J_s \int_{OPQ} \varphi(a,b)\,(a - b)\,da\,db + J_s \int_{PMN} \varphi(a,b)\,(a - b)\,da\,db.$$

3. **Experimental results.** — Making use of the $\varphi(a, b)$ of the iron examined in the quoted paper [1], we have computed the losses along an open symmetrical path, with vertexes at $\pm 1.5\ Wb/m^2$. They are shown in figure 3.

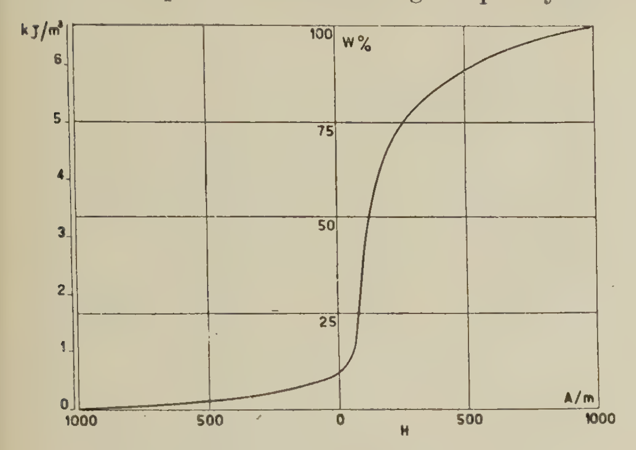


Fig. 3. — Hysteresis losses along an open symmetrical transformation, in iron (computed).

We have also examined a material of the Alnico type, because for this material good experimental data on heat exchanges along open symmetrical transformations are available from the literature [5]. The function $\varphi(a,b)$ (computed as explained in the appendix of [1]), is given in figure 4. As a check of the $\varphi(a,b)$ we have computed and compared with experimental data a loop with the vertex at 40 000 $A/$m. The results, shown in Figure 5, are quite satisfactory.

Using the method explained here we have computed the hysteresis losses along three symmetrical open transformations with extreme field strengths of about $\pm$ 2 400 Oe ; $\pm$ 1 750 Oe and $\pm$ 750 Oe. The starting point has been reached from the demagnetized state through continuously increasing field strengths.

The results are given in figure 6. They can be compared to those reported by Bates and Simpson [5]. To make this comparison it is necessary to subtract from the experimental curves of Bates and Simpson, the reversible heat exchanges, by the procedure suggested by themselves. As one can see from the figure, the reversible heat exchanges

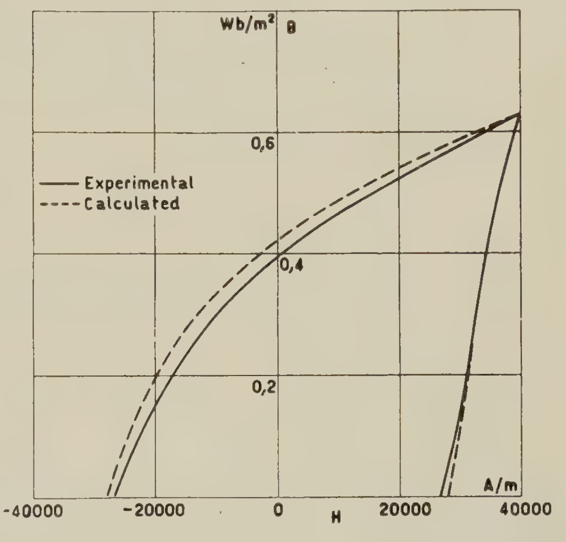


Fig. 5. — A symmetrical loop of the Alnico specimen. Solid line : experimental; broken line : computed from the $\varphi(a,b)$ of Fig. 4.

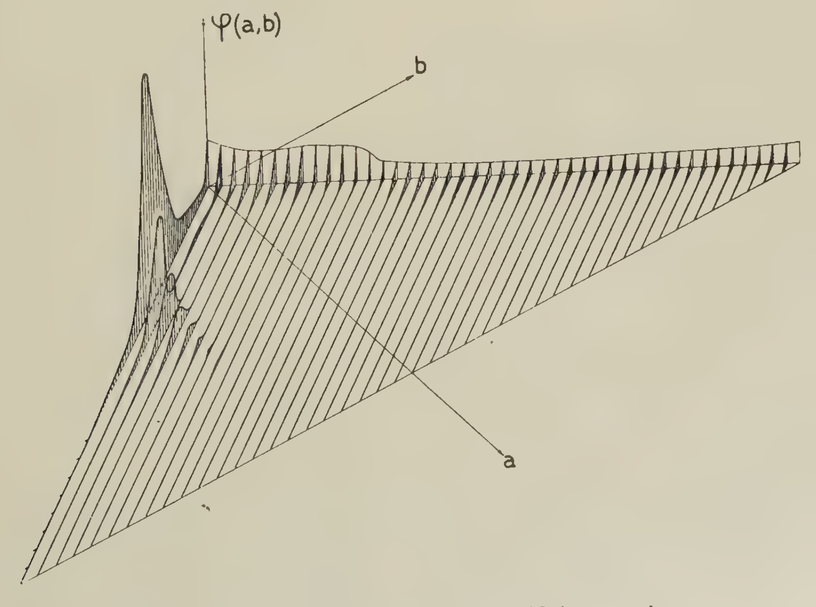


Fig. 4. — The function $\varphi(a,b)$ of an Alnico specimens.

are small compared to the irreversible ones for materials of this type.

Considering that the material on which we have worked is not exactly the same as that of Bates and Simpson, the agreement between our theoretical curves and their experimental data is very satisfactory.



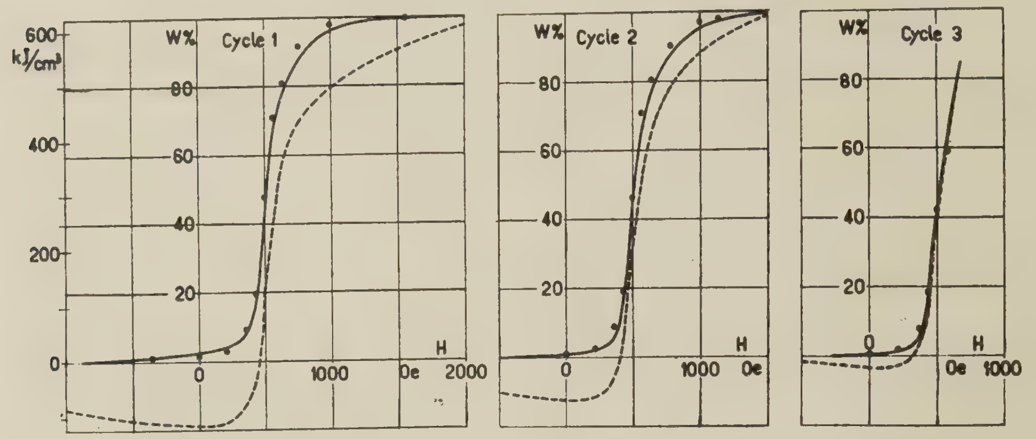


Fig. 6. — Heat exchanges along open symmetrical transformations in Alnico type materials : Broken line : experimental from Bates and Simpson [5] ; Solid line : the same curves after subtraction of the reversible heat exchanges ; Points : computed irreversible losses.

REFERENCES

[1] Biorci (G.), Pescetti (D.), *Nuovo Cimento*, 1958, VII, n° 6, 829.
[2] Preisach (F.), *Z. Physik*, 1935, **94**, 277.
[3] Stoner (E. C.), Rhodes (P.), *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 481.
[4] Bates (L. F.), Sherry (N. P. R.), *Proc. Phys. Soc.*, 1955, B **68**, 642.
[5] Bates (L. F.), Simpson (A. W.), *Proc. Phys. Soc.*, 1955, B **68**, 849.

DISCUSSION

M. Bates. — Je désire demander si vous avez fait des calculs pour les autres matériaux mentionnés dans la communication de Bates et Simpson.

Mr. Ferro. — We have computed the losses also for an iron specimen. For the other materials mentioned by Bates and Simpson we have not yet found the magnetization curve and hysteresis loops which we need for our computations.

Mr. Kondorskij. — The relation between magnetization and hysteresis curves was previously considered in some papers (E. Kondorskij, *JETF*, 1940, **10**, 420 ; *Doklady*, 1940, *J. Phys.*, U. S. S. R., 1942, **6**, 93 and N. Popcov, L. A. Černikova, *J. Phys.*, U. S. S. R., 1945). There are many interesting results in Dr. Montalenti's, Dr. Pescetti's and Dr. Preisach's papers. However it seems to me that the Preisach's model, although it is very useful in some cases, is also very artificial. In a real ferromagnetic body we have principal domains, closure domains and the walls between them as predicted in Landau-Lifshitz's and Neel's theories, and discovered by Bozorth, Williams and Shockley. I think that the further development of the theory of magnetization processes will be found in more detailed study of domains patterns and in calculations related with the real domain structures.

Mr. Ferro. — The model is formal, and has no direct connection with the domain structure. The volume having a given rectangular loop can be thought as an infinitesimal volume, without any relationship with domain volume.

The model is mainly a sort of general tool to describe by differential calculus irreversible processes of this type.

Mr. Rhodes. — Might it not be useful to apply this formal method of analysis to the theoretical hysteresis curve of Stoner and Wohlfarth for an assembly of randomly oriented single-domain particles ? The derived irreversible thermal changes could then be compared with those previously calculated directly (Rhodes, *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 1948, **5**, 116).

Mr. Biorci and Mr. Ferro. — Yes, it might. In effect it should be interesting to compare the theoretical $\varphi(a,b)$ obtained from the theory you have quoted with the $\varphi(a,b)$ obtained from several experimental curves.

NEW MEASUREMENTS ON TIME DECREASE OF PERMEABILITY

A. J. BOSMAN, P. E. BROMMER, G. W. RATHENAU,
Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands.

Résumé. — La désaccommodation des alliages FeSi est mesurée dans le domaine où la constante de magnétostriction h_1 disparaît. On trouve que cet effet a peu d'influence.
Il semble que le carbone soit plus efficace que l'azote pour produire la désaccommodation, tandis que le contraire est vrai pour le frottement interne.
En remplaçant le ^{12}C par ^{13}C le changement du coefficient de diffusion s'obtient par la mesure de la désaccommodation. On trouve une diminution de (4 ± 1) %.

Abstract. — The disaccommodation of Fe-Si alloys has been measured. In the region where the magnetostriction constant h_1 changes sign the disaccommodation is little affected.
It seems that the disaccommodation due to carbon is larger than the effect due to a corresponding atomic percentage of nitrogen, although the contrary is true for internal friction. The ratio of the diffusion coefficients of ^{12}C and ^{13}C in pure iron has been determined, again by measuring the disaccommodation. We find a value of (1,04 ± 0,01) in agreement with a $(m)^{-1/2}$ relationship for the diffusion coefficient.

Introduction. — The time decrease of permeability (disaccommodation) due to interstitials in iron according to Néel [1, 2] originates from a direct non-mechanical interaction between the interstitials and the magnetization vector. It is argued that a magnetostrictive interaction alone is too small to account for Snoek's [3] observations. Brissonneau [4] has brought additional evidence in showing that besides 90° walls, 180° walls also contribute to the disaccommodation in iron. It seems worth-while to present more data which strengthen the theory.

We have measured the disaccommodation of alloys in the silicon-iron system for which Carr and Smoluchowski [5] have shown the magnetostriction constant $h_1 \left(\frac{3}{2}\lambda_{100}\right)$ to change sign in a range of composition in which h_2 is small. We also want to stress the difference in disaccommodation produced by the same amount of interstitial carbon and nitrogen and compare this with the difference in opposite direction in internal friction.

Finally it is shown that the disaccommodation is a tool adapted to measure small changes in relaxation time. It can give information about the diffusion process upon which it is based.

Measurements in the silicon-iron system. — Four alloys of Si and pure iron produced by vacuum melting and casting [6] have been kindly put at our disposal by Professor J. D. Fast of Eindhoven. Rings made from all of these alloys have been heated together in an atmosphere of purified dry hydrogen and methane for 30 hours at 1 000° C. After this water was suddenly poured upon the quartz container to gas quench the specimens. After 20 hours annealing the 4.5 wt % Si rings seemed already saturated with carbon with respect to the gas atmosphere.

We assume that all alloys were saturated after 30 hours. The carbon contents relative to the 4.5 % Si alloy can then be calculated for all specimens (Smith [7]). The values of the disaccommodation reproduced in figure 1 have been reduced to the same amount of carbon in all alloys assuming proportionality between time decrease and carbon concentration. We think that this amount is about 5/1 000 wt % of carbon, on the basis of separate experiments on the 4.5 % Si alloy.

In figure 1 two kinds of measurements are reproduced : *a*) gives the change in reluctivity $\Delta(1/\mu) = \Delta r$ at 262 °K during 1 hour after demagnetization. For all alloys investigated the relaxation is then completed for about 50 % ; *b*) shows the change in reluctivity at a higher temperature (290 °K) during very long times of waiting. The reluctivity for $t = 0$ is arrived at by extrapolating measurements performed at lower temperatures. μ_0 (2,6.10^{-4} Oe, 290 °K) has a maximum value of about 870 for the 6 % Si alloy while for the other alloys it is between 600 and 700. The points in *a*) and *b*) indicate that the influence of magnetostriction on time decrease and consequently interaction energy [1, 2, 4] is small.

We have also measured the field of stabilization for iron and the 4.5 % and the 6 % alloy. For a carbon content of 0.005 wt % this field is about 10 times larger in iron than in the alloys. We suppose this to be due to the (preferential) occupation of sites near the Si atoms. We also suspect that the magnetic strain energy due to interstitials is lowered by this. — The fact that the disaccom-

modation in the alloys is larger than for iron while the field of stabilization is small can be explained by a smaller wall area in the case of the alloys.

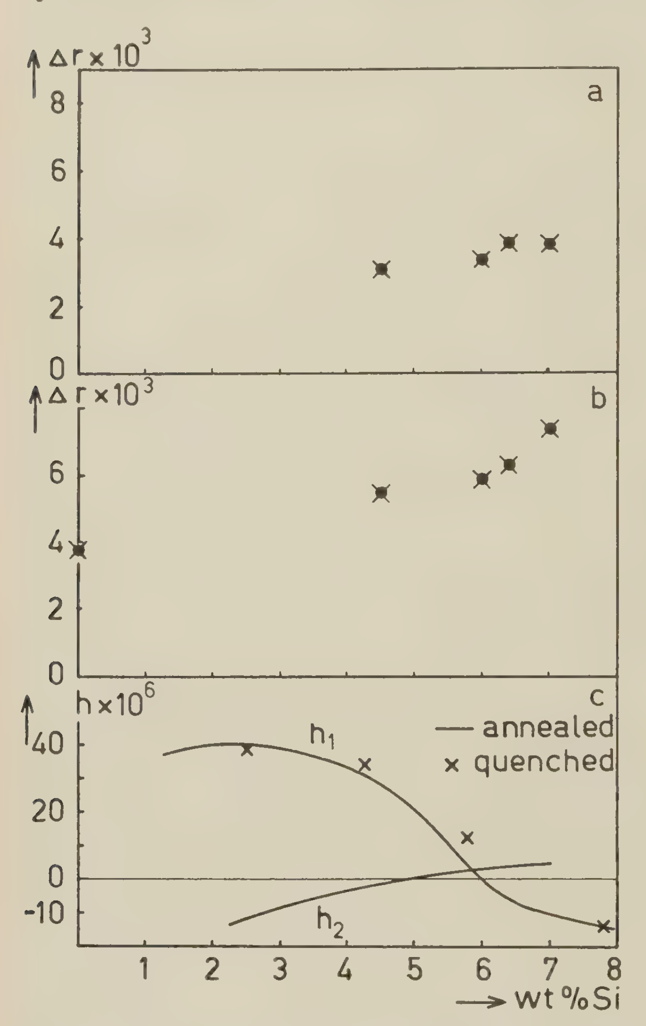


FIG. 1. — Disaccommodation of Fe-Si alloys reduced for a carbon content of about 0.005 wt % C.
Demagnetization in an alternating current field of diminishing amplitude at $t = 0$. Measurement in a mean effective field of 2.6×10^{-4} Oe.
a) Change in reluctivity $r = 1/\mu$ during 1 hour after demagnetization. Temperature : 262 °K.
b) Change in reluctivity at 290 °K during at least 10 hours of waiting. The initial value of the reluctivity has been arrived at by extrapolating the values measured for lower temperatures to 290 °K.
c) Magnetostriction constants after Carr and Smoluchowski for quickly cooled respectively annealed alloys.

If in contradistinction to internal friction the time decrease of permeability is based on electronic effects, and not on lattice strains due to interstitials one cannot expect that carbon and nitrogen influence time decrease and internal friction in a similar way. Experiments on iron point in this direction. We find the same disaccommodation and stabilizing field for N and C if the ratio of the increase in resistivity due to the interstitials is $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_N \Big/ \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_C = 3.8$ while according to Dijkstra [8] the same internal friction (for single crystals) results if $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_N \Big/ \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_C = 1.8$. Since per atomic percent the internal friction of C is about 0,8 times that of N [9, 10, 11], it seems that magnetically the effect of C is about 1.7 times that of N.

Measurement of the dependence on mass of the diffusion constant. — In another paper [12] it has been shown that the time decrease of permeability for interstitial nitrogen in iron can be represented by

$$\frac{1}{\mu} = r = r_0 + \sum_{k=1}^{n} r_{1k}(1 - e^{-t/\tau_k})$$

where the τ_k are different relaxation times and the r_0, r_{1k} are constant with respect to time. If it is desired to measure a small relative change of a particular τ, say τ_i, due to some external influence, such as the application of hydrostatic pressure, the relative change of τ_i can be deduced [13] from the course of a function $Z(t) = \dfrac{r - r_0}{r^x - r_0^x}$ in a time interval $0.7\ \tau_i < t < 2\tau_i$.

The numerator in this expression for Z is related to the experiment giving τ_i, the denominator to the experiment with the relaxation time

$$\tau_i^x = \tau_i(1 + \delta).$$

By applying this formalism a small change of temperature leads to the correct change of the mean time of stay of the interstitials in iron as can be calculated with the known activation energy for diffusion. Also the change of the mean time of stay due to the application of hydrostatic pressure and the so-called activation volume have been deduced [13].

The same method now has been applied to compare the diffusion coefficients in iron of natural carbon (99 % ^{12}C) and of carbon enriched in ^{13}C (95 % ^{13}C).

The reason for doing this experiment is the following. Recently in the case of substitutional diffusion indications have been presented [14] that the dependence of the diffusion coefficient on mass is much larger than $(m)^{-1/2}$. The current simple theory [15] however leads to a $(m)^{-1/2}$ relationship. We wanted to test this relationship.

Almost the same amount of ^{12}C respectively ^{13}C has been alternately introduced in the same iron rings (0.005 wt %). The relative change in relaxation time for the same temperature (248 °K) was determined by making use of three different experiments with ^{13}C and two experiments with ^{12}C. The results give a mean relative change of (4 ± 1) %. The $(m)^{-1/2}$ relationship would demand 4 % for the pure nuclides.

As a check on the method of evaluating the results also two experiments with ^{13}C have been compared giving a relative change of the relaxation time less than 0.5 %.

In performing these experiments we have found that the method employed did not give reliable results in some cases, where the unrelaxed initial permeabilities in the experiments to be compared differed more than 30 %.

The authors are very much indebted to Mr. C. J. Schinkel, who took part in many of the experiments.

This work has been financially supported by the General Electric Research Laboratory in Schenectady.

The carbon nuclides have been separated in the F. O. M.-laboratory for Mass Separation in Amsterdam.

REFERENCES

[1] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 339.
[2] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 249.
[3] Snoek (J. L.), *Physica*, 1939, **6**, 797.
[4] Brissonneau (P.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1954, **239**, 346.
[5] Carr (W. J.) and Smoluchowski (R.), *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1236.
[6] Fast (J. D.), Luteyn (A. I.) and Overbosch (E.), *Philips tech. Rev.*, 1953, **15**, 114.
[7] Smith (R. P.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2724.
[8] Dijkstra (L. J.), *Philips Res. Rep.*, 1947, **2**, 357.
[9] Fast (J. D.) and Verrijp (M. B.), *J. Iron and Steel Inst.*, 1955, **180**, 337.
[10] Dahl (W.) and Lücke (K.), *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1954, **25**, 241.
[11] Pitsch (W.) and Lücke (K.), *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1956, **27**, 45.
[12] Bosman (A. J.), Brommer (P. E.), Daal (H. J. van) and Rathenau (G. W.), *Physica*, 1957, **23**, 989.
[13] Bosman (A. J.), Brommer (P. E.) and Rathenau (G. W.), *Physica*, 1957, **23**, 1001.
[14] Lazarus (D.) and Okkerse (B.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1677.
[15] See e.g. Wert (C. A.) and Zener (C.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1169.

DISCUSSION

M. Ferro. — Puisque le spectre de relaxation du C ou N dans les alliages fer-silicium est très large, est-il possible de tenir compte correctement de cela en vue d'une comparaison quantitative entre le pourcentage du carbone et l'intensité des effets de relaxation à une température donnée ?

Pour ce qui est de l'effet de la magnétostriction de l'alliage sur l'intensité de la relaxation, il peut être intéressant de signaler quelques mesures que l'on a faites récemment sur du fer silicium 6,4 % dans un domaine très étendu de température et publiées seulement en partie (Biorci-Ferro-Montalenti, Instability of Bloch walls in a ferromagnetic lattice, *ARDC, Res. Rept. AF*61 (514) 1331, March 1958).

Ces mesures semblent donner pour les effets à haute température dues au silicium un effet de relaxation beaucoup plus petit que l'alliage fer-silicium 3,5 %. D'autre part, dans ce même travail, nous avons aussi comparé, pour le C dans le fer doux, la valeur de l'énergie de couplage magnétocrystalline par atome de carbone déduite de la valeur expérimentale du champ de traînage avec la valeur théorique calculée sur la base de la variation de l'énergie d'anisotropie du fer avec la déformation due au carbone (Néel, *J. Physique Rad.*, 1954, et aussi Kittel, *Rev. mod. Physics*, 1949). Les deux valeurs semblent être en accord raisonnable puisqu'on trouve une valeur théorique de 3,3 10^{-16} ergs/atom contre une valeur expérimentale comprise entre 5,3 et 6,9.10^{-16} ergs/atom d'après les différentes données expérimentales obtenues (d'après Snoek, Brissonneau et les nôtres).

Puisque l'expression théorique de l'énergie de couplage dépend de la magnétostriction

$$W(\text{erg/atom}) \simeq \frac{3}{2}(c_{11} - c_{12})\,\lambda_{100}(d - h)\,a^2$$

où c_{11} et c_{12} sont les constantes élastiques, d la dimension de l'atome interstitiel, h la dimension de l'interstice et a le paramètre du réseau. Il nous semble qu'une dépendance du traînage de la magnétostriction est assez probable.

M. Rathenau. — *a*) La figure 1*b* montre la relaxation obtenue après une durée très longue à des températures comparativement élevées. Pour tous les alliages la relaxation est pratiquement complétée.

b) Il semble bien difficile à ce moment de tirer des conclusions des mesures faites à hautes températures. Même les constantes de magnétostriction à des températures élevées sont mal connues. Pour le Fe-Si 3.5 % : $\lambda_{100}(400\ °C) > \lambda_{100}(20\ °C)$ (Šturkin, 1947).

M. Brissonneau. — Dans un travail antérieur, M. le Pr Rathenau a montré que la diffusion était correctement représentée par un spectre discontinu de constantes de temps. Pour l'une d'elles, on constate un écart de 4 % entre les valeurs obtenues dans la diffusion de ^{12}C et de ^{13}C. Peut-on détecter de telles variations sur les autres constantes de temps ?

M. Rathenau. — On a des constantes de temps de très grande durée dont l'origine n'est pas claire aujourd'hui. Ces constantes ne correspondent pas à un saut simple d'un atome de carbone dans le réseau parfait. Nous ne connaissons pas le changement relatif de ces constantes si ^{12}C est remplacé par le ^{13}C.

AMPLITUDE DU TRAINAGE DE DIFFUSION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS SOLIDES FER-CARBONE

Par P. BRISSONNEAU,
Université de Grenoble (France.)

Résumé. — La notion de champ de traînage permet d'interpréter facilement les aspects expérimentaux du traînage magnétique de diffusion. En particulier, nous avons mesuré l'amplitude de ce champ de traînage sur différents échantillons d'alliages fer-carbone de concentrations connues. Conformément aux prévisions théoriques, ce champ est proportionnel, pour chaque substance, à la concentration du carbone contenu en solution solide, le carbone à l'état précipité ne jouant aucun rôle. Inversement, on peut déduire des mesures du champ de traînage, la solubilité limite du carbone dans le fer α à diverses températures.

Abstract. — The experimental data on the magnetic diffusion after-effect can be simply interpreted by using the concept of an after-effect field. This field has been measured on various samples of pure iron containing known concentrations of carbon. In accordance with theory, the after-effect is proportional to the concentration of carbon in solid solution, the carbon forming a precipitate having no influence at all. Inversely, one can use the measurement of the after-effect field to determine the solubility limit of carbon in α iron at various temperatures.

I. Principe du traînage de diffusion. — Dans un cristal de fer α, les atomes de carbone interstitiels occupent dans l'état d'énergie le plus favorable, des positions qui dépendent de la direction de l'aimantation spontanée J_s. Dans chaque domaine de Weiss, ils se répartissent d'une façon anisotrope sur les différents sites possibles. A partir d'un état statistiquement isotrope, ils mettent un certain temps pour atteindre cette répartition d'équilibre, par un processus de diffusion, à la faveur de l'agitation thermique.

Quand cet état statistiquement anisotrope est obtenu, on dit que la substance est stabilisée. Les positions qu'occupent alors les hétéroatomes s'opposent, en chaque élément de volume, à toute modification brutale de la direction de l'aimantation J_s. Pour provoquer le déplacement u d'une paroi de Bloch, il faut lui appliquer un champ extérieur $H + h$ à l'état stabilisé, quand un champ H suffit à l'état isotrope. Le champ additionnel h représente, au signe près, le champ de traînage de diffusion introduit par L. Néel [1] pour rendre compte de ces phénomènes.

On possède une expression particulièrement simple de h dans le cas où la substance, isotrope à l'origine des temps, reste au repos et se stabilise pendant un temps t, au bout duquel on effectue une mesure instantanée d'aimantation, dans le champ $H + h$. Pour un champ donné, on observe quand t varie, le phénomène bien connu de la désaccommodation dont l'interprétation fournit le maximum de renseignements sur le traînage de diffusion.

II. Représentation de la désaccommodation. — Considérons une seule paroi de Bloch séparant deux domaines d'aimantation J_s faisant respectivement des angles φ_1 et φ_2 avec la direction du champ $H + h$ appliqué. La théorie [2] conduit pour h à une expression de la forme :

$$h = \frac{-W_0 f(u)\ G(t)}{J_s\ (\cos \varphi_1 - \cos \varphi_2)} \qquad (1)$$

où : * W_0 représente une énergie de stabilisation proportionnelle à la concentration des atomes de carbone.

* $f(u)$, calculé par L. Néel [2], dépend de la nature de la paroi de Bloch et de son déplacement.

* $G(t)$ enfin, caractérise le processus de diffusion. C'est une fonction monotone croissante du temps, de valeur comprise entre 0 et 1 et qui se ramène simplement à :

$$G(t) = 1 - e^{-t/\theta} \qquad (2)$$

quand la substance tend exponentiellement, avec une seule constante de temps θ, vers son état stabilisé.

Pour généraliser à toute la substance la formule (1), nous supposons que, sous l'effet d'un petit champ $H + h$, le déplacement de chaque paroi de Bloch prise isolément ne dépend que de l'induction moyenne mesurée B. Il en résulte :

$$h = h_\infty(B) \, . \, G(t). \qquad (3)$$

h_∞ (B) représente un champ moyen qui dépend de l'orientation des parois de Bloch, de la dispersion de leurs forces de rappel vers leurs positions d'équilibre et qui est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnel à W_0. Nos résultats expérimentaux sont effectivement bien représentés par la formule (3).

Nous désaimantons la substance dans un champ alternatif d'amplitude lentement et régulièrement

décroissante. Sous certaines conditions, cette opération réalise un état d'aimantation nulle et une répartition statistiquement isotrope du carbone. La fin de la désaimantation marque l'origine des temps. Si nous pouvions effectuer alors une mesure instantanée d'aimantation dans un champ H, la valeur de B obtenue appartiendrait à une courbe $B(H, t = 0)$ dans le diagramme $B(H)$. Nous appelons cette courbe, seulement accessible par extrapolation, l'isochrone $t = 0$ (*fig.* 1). Si nous laissons

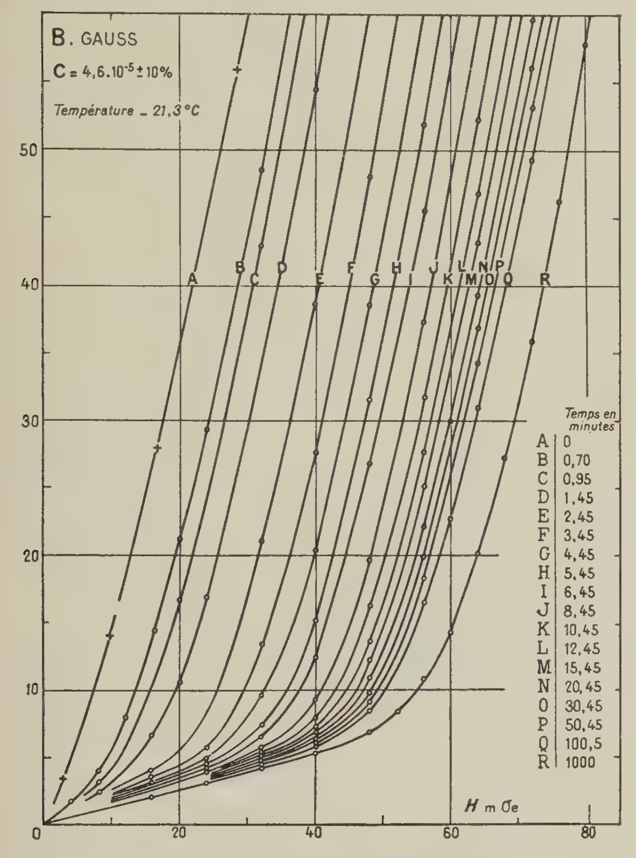


Fig. 1. — Diagramme $B(H, t)$ d'une solution solide de carbone dans du fer (concentration 0,0046 %). Dans la table, en bas à droite, au lieu de : L|12,45, lire L|12,95.

l'échantillon au repos à température constante jusqu'au temps t_1, nous obtenons l'isochrone $t = t_1$, représentée dans le même diagramme par une courbe $B(H + h, t = t_1)$. A mesure que t_1 croît, les isochrones se déplacent vers des champs plus élevés. Leur décalage par rapport à l'isochrone $t = 0$ représente précisément le champ h de la formule (3). On tire donc facilement de ces diagrammes $h_\infty(B)$ et $G(t)$. L'étude de ces deux facteurs a fait l'objet de travaux antérieurs [3], [4], [5]. Nous nous proposons d'examiner aujourd'hui les variations de $h_\infty(B)$ avec la concentration en carbone c des échantillons.

III. Variation de la pression de traînage avec c.

— Il est évident que les isochrones $t = \infty$ et $t = 0$ ne sont pas directement accessibles par l'expérience, mais nécessitent des extrapolations. De ce fait, elles sont entachées d'erreur. Mais on remarque qu'on peut leur substituer dans l'étude en question, deux isochrones quelconques. Nous avons choisi en particulier les isochrones expérimentales les plus voisines $t = 1\,000$ min. et $t = 0{,}70$ min. Nous appelons h_0 la différence des champs de traînage entre ces deux états partiellement stabilisés. h_0 et h_∞ sont proportionnels d'après l'équation (3) :

$$h_0(B) = h_\infty(B) \quad [G(1\,000 \text{ min}) - G(0{,}70 \text{ min})]. \quad (4)$$

Sur plusieurs échantillons de fer d'une même provenance, contenant du carbone à différentes concentrations et aussi voisins que possible par ailleurs, nous avons mesuré les valeurs de $h_0(B)$ représentées sur la figure 2. La concentration totale

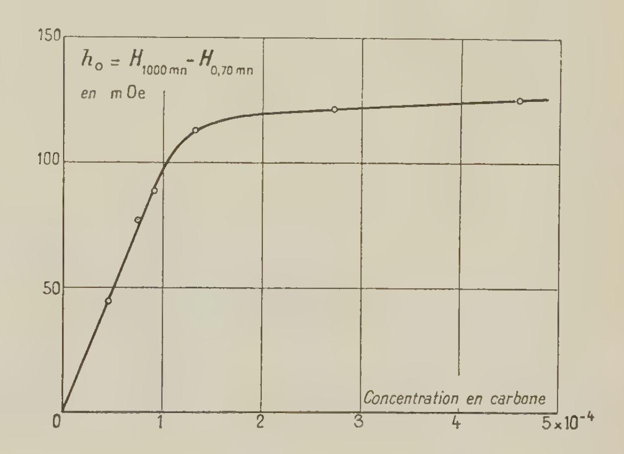


Fig. 2. — Variation du champ de traînage h_0 en fonction de la concentration en carbone ($B \sim 50$ G, température — 33,8 °C).

du carbone est obtenue simplement par différence de poids entre l'état pur (absence totale de traînage magnétique) et l'état carburé. Cette méthode a été utilisée précédemment avec succès par les physiciens et métallurgistes hollandais et en particulier par *Dijkstra* [6] au cours de travaux remarquables sur le traînage mécanique de diffusion. Entre deux traitements successifs, le poids de nos échantillons ne semble défini qu'à 5.10^{-6} près environ.

L'examen de la figure 2 montre clairement la proportionnalité de h_0 et c aux faibles concentrations. A partir de $c = 0{,}013$ % on doit admettre que la limite de solubilité du carbone est atteinte dans les conditions de préparation (température un peu inférieure à 700 °C et trempe brutale jusqu'à la température ambiante). Le carbone à l'état précipité dans le réseau du fer n'intervient donc pas dans le traînage.

On sait d'autre part que la présence d'atomes interstitiels dans le réseau entraîne une variation notable de résistivité électrique du métal, alors que les éléments précipités influencent beaucoup moins ce facteur. Pour contrôler l'homogénéité de nos préparations, nous avons mesuré à la température d'ébullition de l'oxygène liquide les variations relatives $\Delta R/R$ de résistance de nos échantillons après carburation. Nos résultats sont reportés sur la figure 3 avec les mesures correspondantes de h_0. La faible courbure observée pour $h_0 > 100$ mOe traduit vraisemblablement l'influence du carbone à l'état précipité sur la valeur $\Delta R/R$ observée. On peut donc conclure à la proportionnalité du champ de traînage à la concentration des solutions solides.

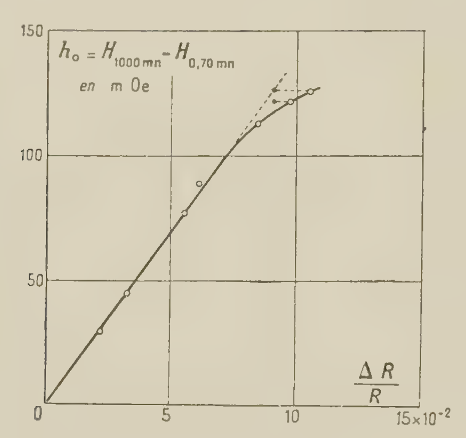


FIG. 3. — Champ de traînage ($B \sim 50$ G) et variation de résistance électrique (température 90 °K) pour différents échantillons.

IV. **Conséquences.** — Les mesures de traînage offrent la possibilité de doser les éléments interstitiels dans les matériaux ferromagnétiques avec une sensibilité considérable. Mais il ne s'agit pas d'un dosage absolu car $h_\infty (B)$, pour une concentration donnée d'hétéroatomes, doit dépendre de la dispersion des forces de rappel et de l'orientation des parois de Bloch.

Nous avons observé sur un fer commercial du type Armco, un champ de traînage h_0 voisin de 100 mOe à — 33,8 °C pour une concentration en carbone égale à 0,01 %. Seules des études ultérieures pourront dire dans quelle mesure varie ce coefficient de proportionnalité. Un de nos échantillons contenant d'après les pesées 0,0075 % de carbone présentait, immédiatement après la trempe, un champ de traînage égal à 77 mOe. Nous avons mesuré h_0 sur cette même substance après un séjour de 2 ans à température ordinaire dans un bain d'huile de vaseline pure ; nous avons trouvé alors 3 mOe, et, plus récemment, 2,30 mOe, 3 ans après sa préparation. La solubilité du carbone dans le fer α à 20 °C semble donc inférieure à 0,00023 % . En pratique, nous pouvons la considérer comme nulle, puisque la précipitation se poursuit pour des concentrations aussi faibles.

Cet exemple illustre l'extrême sensibilité des mesures magnétiques pour l'étude du comportement des solides.

BIBLIOGRAPHIE

[1] NÉEL (L.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 339-351.
[2] NÉEL (L.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 249-264.
[3] BRISSONNEAU (P.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1954, **239**, 346.
[4] BRISSONNEAU (P.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1957, **244**, 1174.
[5] BRISSONNEAU (P.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1957, **244**, 1341.
[6] DIJKSTRA (L. J.), *Philips Res. Rep.*, 1947, **2**, 357.

DISCUSSION

M. Delyon. — Vous êtes-vous attaché à mesurer les constantes de temps ? Varient-elles avec la concentration ? Avec la température ? Quel est leur ordre de grandeur ?

M. Brissonneau. — Les constantes de temps de diffusion ne varient pas notablement avec la concentration des solutions solides. Elles varient très rapidement avec la température. Ordre de grandeur : 6 minutes à — 21° C et 50 minutes à — 34° C.

FERRITES A CYCLE D'HYSTÉRÉSIS MODIFIÉ PAR TRAITEMENT THERMIQUE DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE FAIBLE

Par A. DE KIENLIN, M. KORNETZKI et H. RABL,
Siemens und Halske A. G., Muenchen, Allemagne.
Wernerwerk fuer Bauelemente.

Résumé. — Traités thermiquement dans un champ magnétique faible, les substances magnétiques du type Perminvar présentent des cycles d'hystérésis anormaux. La forme de ces cycles qui est asymétrique, si le traitement thermique a lieu dans un champ statique, s'explique par la stabilisation des parois de Bloch dans la position que celles-ci occupent sous l'action du champ appliqué pendant le traitement thermique.

Abstract. — Magnetic materials of the Perminvar type display anomalous hysteresis loops if they have been annealed in a weak magnetic field. The form of the loops is asymmetric if annealing is carried out in a static field. All loop forms found can be explained by assuming that the domain walls are stabilized in the position which they occupy during annealing under the influence of the applied magnetic field.

On connaît depuis longtemps des substances magnétiques pour lesquelles un traitement thermique, effectué à des températures plus basses que le point de Curie, conduit à un cycle d'hystérésis anormal [1]. Ces substances dites du type Perminvar présentent — après un refroidissement lent en l'absence d'un champ magnétique — un cycle d'hystérésis « étranglé » (*fig.* 1*a*). Si le traitement thermique a lieu dans un champ magnétique puissant, on observe un cycle d'hystérésis rectangulaire (*fig.* 1*b*) ou incliné (*fig.* 1*c*), selon la direction du champ appliqué.

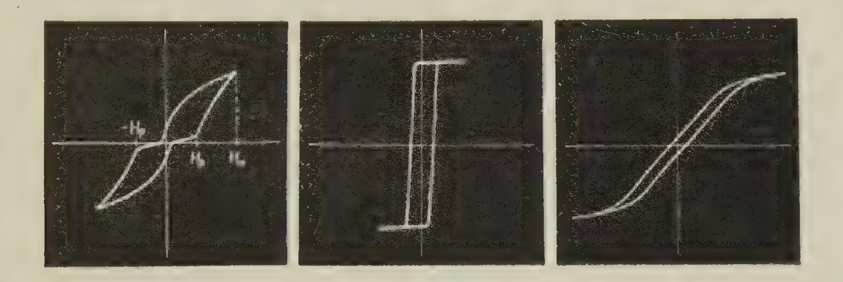


Fig. 1. — Cycles d'hystérésis d'un ferrite du type Perminvar, traité à chaud de différentes manières : (*a*) refroidissement lent sans champ ; (*b*) traitement thermique dans un champ longitudinal puissant ; (*c*) traitement thermique dans un champ transversal puissant.

En supplément des cycles d'hystérésis étranglés et rectangulaires, étudiés surtout jusqu'à l'heure actuelle, nous nous proposons de montrer des cycles d'hystérésis intermédiaires par rapport aux cycles mentionnés ci-dessus, obtenus par traitement thermique dans un champ magnétique faible.

Types de cycles après un traitement thermique dans un champ statique. — On a examiné un ferrite du type Perminvar [2] de la composition suivante : $Co_{0.02}$, $Mn_{0.06}$, $Ni_{0.72}$, $Fe_{2.2}O_4$. Le point de Curie est égal à 600 °C. Un traitement thermique dans un champ magnétique est efficace au-delà de 300 °C environ. Cinq tores (I, II, III, IV et V ; diamètre extérieur 27 mm ; diamètre intérieur 18 mm) furent d'abord refroidis lentement de plus de 600 °C jusqu'à la température ambiante, puis traités thermiquement à 350 °C pendant 5 heures. Le tore I fut traité thermiquement sans champ magnétique, et les autres dans un champ statique longitudinal H_T * ([1]). Après leur traitement thermique, les tores furent refroidis à la température ambiante, puis désaimantés dans un champ alternatif décroissant ([2]).

([1]) Toutes les grandeurs se rapportant à $T = 350$ °C seront repérées dans ce qui suit par un astérisque. Les autres grandeurs se rapportent à la température ambiante.

([2]) L'expression « désaimantation » est toujours utilisée dans ce qui suit, même si les tores présentent une aimantation résiduelle J_d après l'application du champ alternatif décroissant.

Les cycles observés à la température ambiante après désaimantation sont représentés sous forme d'oscillogrammes sur la figure 2. La position des croix axiales (origine $H = 0$; $J = J_d$) marquées ultérieurement fut déterminée par des mesures balistiques.

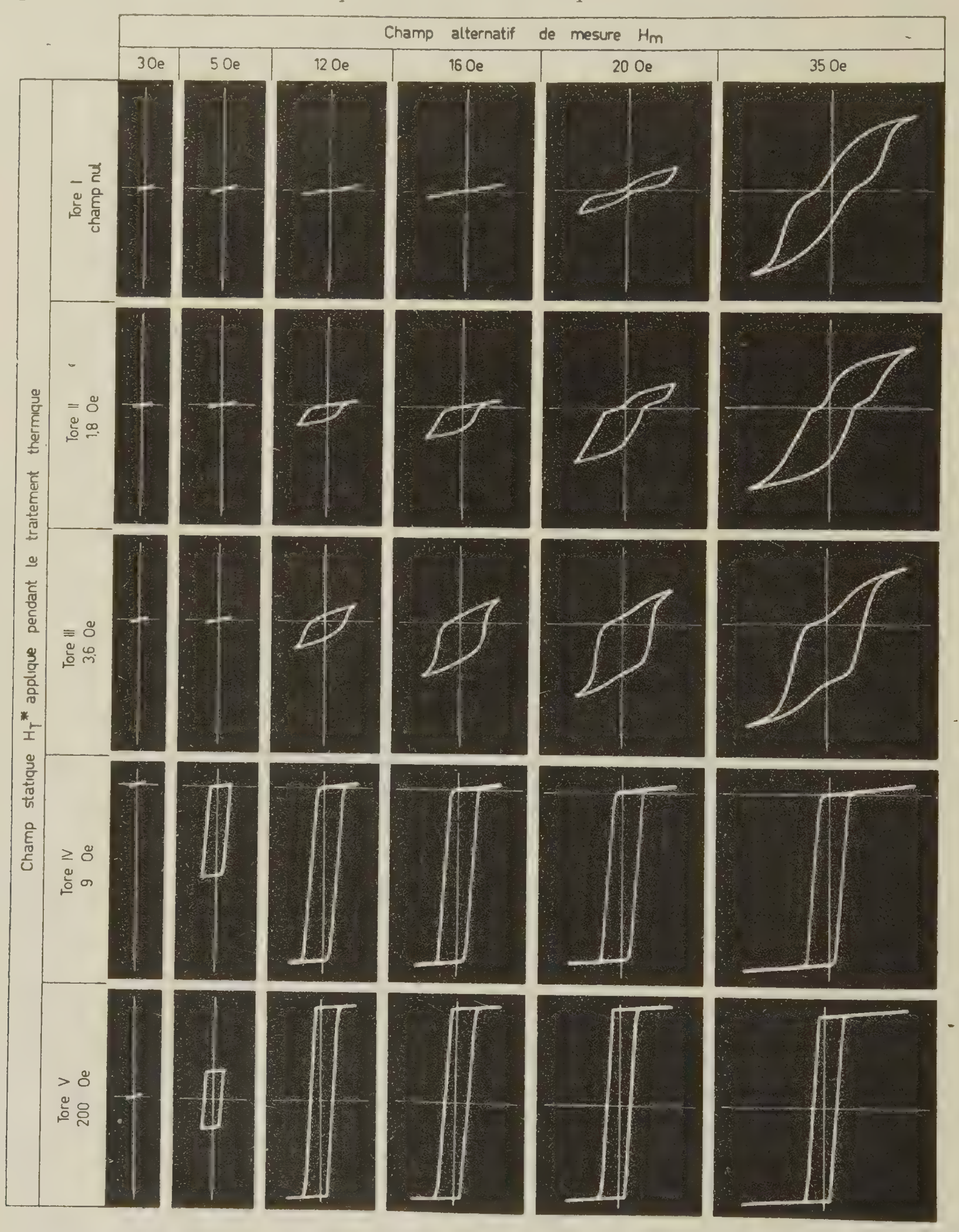


Fig. 2. — Cycles d'hystérésis symétriques et asymétriques obtenus par traitement thermique dans des champs statiques différents.

Interprétation des cycles d'hystérésis observés. — Pour les substances du type Perminvar, l'effet du traitement thermique est dû, comme on le sait, à des phénomènes de diffusion de différente nature, lesquels ont pour caractère commun de provoquer l'apparition d'une anisotropie magnétique uniaxiale [3]. La direction de facile aimantation donnée par cette anisotropie est identique ou du moins

proche de la direction que présente l'aimantation spontanée pendant le traitement thermique. Les différents types de cycles d'hystérésis observés s'expliquent par la stabilisation de différentes répartitions de direction, réalisées selon l'histoire magnétique et le champ appliqué.

Pour le tore I (*fig.* 2) l'état désaimanté ($J_d = 0$) est stabilisé. Les parois de Bloch à qui nous voulons surtout attribuer les processus irréversibles, quittent leur état stable seulement en présence d'un champ magnétique critique $H = \pm H_p = 16$ Oe (symétrie référée à l'origine $H = 0$ des coordonnées ; voir *fig.* 1*a*). Lors de la désaimantation les parois de Bloch retournent dans leur position initiale et l'état stabilisé, globalement non magnétique, se rétablit.

Pour le tore II, H_T * est inférieur à H_p * (H_p * champ magnétique critique observé au commencement du traitement thermique). Au cours du traitement thermique a lieu — avec une adaptation simultanée de la stabilisation — un passage continu des parois de Bloch entre l'état de celles-ci après le refroidissement lent et le nouvel état d'équilibre déterminé par H_T *. Dans la position d'équilibre, le volume V_a des domaines élémentaires avec une composante d'aimantation dans la direction du champ magnétique est supérieur à 50 % du volume total V_t. Du fait que, comme pour le tore I, l'état stable se rétablit après la désaimantation pour le tore II, une aimantation résiduelle $J_d \sim (2V_a - V_t) \sim H_T$ * est observée. L'asymétrie des cycles II (*fig.* 2) est due au fait que, après la déconnexion du champ $+ H_T$ *, les parois de Bloch subissent à 350 °C une prétension $- H_T$ * et à la température ambiante une prétension correspondante $- H_T$. En raison de la prétension $- H_T$, les parois de Bloch quittent leur position stable seulement pour $H \geqq H_p + H_T$ et pour $H \leqq - H_p + H_T$ (tore II : H_p * $= 5$ Oe ; $H_p = 13$ Oe ; H_T * $= 1{,}8$ Oe ; $H_T = 5$ Oe).

Le cycle du tore III présente une forme intermédiaire entre les cycles des tores II et IV (*fig.* 2). Le tore IV est caractérisé par le fait qu'une aimantation résiduelle J_d égale à l'aimantation rémanente J_r apparaît toujours après la désaimantation. Ce phénomène peut être expliqué si l'on suppose que — par suite du champ appliqué $H_T* > H_p* \approx H_c*$ — seuls des petits germes de parois de Bloch subsistent après le traitement thermique (H_c * champ coercitif de l'état non stabilisé ; H_p * $= 5$ Oe ; H_T * $= 9$ Oe). Ces germes qui limitent des petits noyaux aimantés en sens opposé à H_T *, ont une telle stabilité que lors de la désaimantation, la répartition de l'aimantation spontanée existant pendant le traitement thermique est de nouveau obtenue.

Si l'on applique lors du traitement thermique un champ assez puissant pour que les noyaux résiduels disparaissent tous, une désaimantation complète ($J_d = 0$) est possible à la température ambiante. Un cycle d'hystérésis rectangulaire symétrique est alors observé (*fig.* 2, tore V).

Inversion de l'asymétrie du cycle par application d'un champ magnétique puissant. — L'aimantation $+ J_d$ qui se produit toujours après la désaimantation dans les tores à cycle asymétrique, a la même direction que le champ $+ H_T$ * appliqué lors du traitement thermique. Si l'on applique cependant brièvement un champ puissant $- H$ de 100 Oe environ, une aimantation $- J_d$ a toujours lieu après la désaimantation. Comparé au cycle existant auparavant, le cycle alors observé est renversé de 180°. Ce résultat peut être expliqué pour le tore IV de la façon suivante : Après le traitement thermique, la direction de J_d est déterminée par la direction de l'aimantation spontanée des noyaux stabilisés qui possèdent toujours une composante d'aimantation opposée à J_d. Pour autant que les champs appliqués à la température ambiante soient si faibles que les parois de Bloch limitant les noyaux subsistent [3], la direction d'aimantation des noyaux et l'indice de J_d ne se modifient pas. Appliquons maintenant un champ — H assez puissant, pour que dans tout le tore, l'aimantation soit orientée uniformément dans la direction du champ et qu'aucune paroi de Bloch ne subsiste. Après la déconnexion du champ — H, une désaimantation conduit en premier lieu à un renversement de direction de l'aimantation spontanée dans le faible volume occupé initialement par les noyaux. De ce fait, la répartition favorable donnée par le traitement thermique est obtenue de nouveau dans tout le volume du tore. Cependant la direction de l'aimantation spontanée est alors antiparallèle à la direction de l'aimantation lors du traitement thermique. L'aimantation $- J_d$ a lieu par conséquent lors de la désaimantation.

Une explication correspondante peut être donnée aux cycles II et III. Les noyaux du tore IV sont alors remplacés par des domaines plus étendus, aimantés dans le sens opposé à H_T *.

A la température ambiante, il est impossible de transformer un type de cycle en un autre type par l'application d'un champ magnétique puissant.

Types de cycles après un traitement thermique dans un champ alternatif. — Si après la même préparation, les tores sont soumis à un traitement thermique dans un champ alternatif H * $= H_m$ * sin ωt, le cycle d'hystérésis étranglé initial ne se modifie pas avec $H_m* < H_p*$. L'état initial stable subsiste, car les parois de Bloch ne sont que légèrement (reversiblement) déplacées lors du traite-

(3) La position de la paroi de Bloch pour $|H| > 0$ ne doit pas être nécessairement identique à la position pour $H = 0$.

ment thermique et la direction de l'aimantation spontanée reste la même dans les domaines élémentaires — à l'exception de légères rotations.

Une paroi qui modifie périodiquement sa position dans le matériel ne peut pas être stabilisée et ne peut par conséquent pas contribuer à un cycle d'hystérésis étranglé. Le cas se présente pour $H_m^* > H_p^* = 5$ Oe. Si H_m^* est compris entre H_p^* et $1,5\ H_p^*$ on observe des cycles symétriques qui représentent la superposition d'un cycle étranglé avec un cycle rectangulaire (*fig.* 3). Pour ces cycles, la dispersion de H_m^* et de H_p^* dans le tore joue un rôle essentiel. Au delà de $H_m^* = 2\ H_p^*$ environ, on observe des cycles rectangulaires.

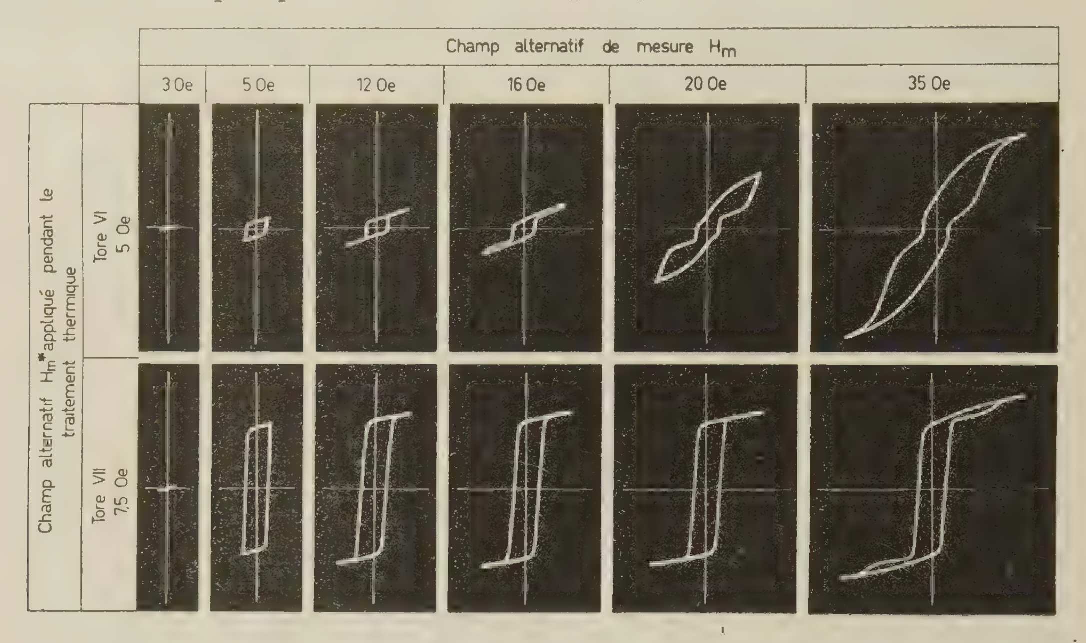


FIG. 3. — Cycles d'hystérésis obtenus par traitement thermique dans un champ alternatif H_m^* sin ωt.
En cas d'accroissement de H_m^* la contribution rectangulaire augmente aux dépens de la contribution étranglée.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ELMEN (G. W.), *J. Franklin Inst.*, 1928, **206**, 317 ; 1929, **207**, 583 ; *Electr. Engng.*, 1935, **54**, 1292. KÜHLEWEIN (H.), *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern*, 1931, **10**, H. 2, 72. v. AUWERS (O.) und KÜHLEWEIN (H.), *Ann. Physik*, 1933, **17**, 121. BOZORTH (R. M.), DILLINGER (J. F.) and KELSALL (G. A.), *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 742. BOZORTH (R. M.), Ferromagnetism New-York, D. van Nostrand Co, 1951, p. 160.

[2] KORNETZKI (M.), BRACKMANN (J.) und FREY (J.), *Naturwiss.*, 1955, **42**, 482 ; *Siemens Zs.*, 1955, **29**, 434 et 1958, **32**, 412. v. KIENLIN (A.), *Z. angew. Phys.*, 1957, **9**, 520 et 631 et 1958, **10**, 167 et 562.

[3] BOZORTH (R. M.), Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Boston, 1956, p. 69, publ. : *American Inst. Electr. Engrs*, 1957.

DISCUSSION

M. Kornetzki répond au Dr Artman. — Nous n'avons pas mesuré la magnétostriction de ces matériaux.

M. Brissonneau. — Je voudrais rappeler l'analogie existant entre ces phénomènes et le traînage magnétique de diffusion. En particulier, l'interprétation des cycles étranglés permet d'expliquer d'une façon très satisfaisante l'asymétrie des cycles observés.

M. Kornetzki. — C'est tout à fait mon avis.

LES SURSTRUCTURES D'ORIENTATION DES ALLIAGES Fe-Co

Par E. T. FERGUSON,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France.

Résumé. — On a mesuré l'anisotropie magnétique d'un échantillon de fer-cobalt qui a subi différents traitements thermiques dans un champ magnétique. Les résultats montrent que l'apparition d'une surstructure ordinaire diminue la valeur de l'anisotropie magnétique uniaxiale induite, en accord avec les prévisions théoriques.

Abstract. — Measurements of the magnetic anisotropy of a 50 % Fe-Co alloy after various heat treatments in a magnetic field show that the appearance of a normal superstructure reduces the induced uniaxial magnetic anisotropy, in agreement with theory.

Introduction. — Dans une étude antérieure [1], nous avons utilisé le dispositif expérimental mis au point par Weddigen [2] pour mesurer l'anisotropie magnétique uniaxiale, induite dans les alliages Fe-Ni par un recuit dans un champ magnétique. Les recuits se font dans un four électrique de faibles dimensions, à atmosphère d'hydrogène, placé entre les pièces polaires d'un électro-aimant. On peut relever le four pour refroidir l'échantillon brusquement par un fort courant d'hydrogène. L'anisotropie magnétique est mesurée au moyen d'une balance de torsion, suspendue entre les pièces polaires d'un électro-aimant tournant autour d'un axe vertical. Maréchal [3] a étudié les alliages Fe-Co, mais son montage ne permettait pas d'obtenir des résultats précis et reproductibles. Nous avons décidé de reprendre ces mesures, et de suivre en particulier la disparition progressive de l'anisotropie induite avec l'établissement de la surstructure ordinaire.

Mesures. — On prépare les échantillons à partir des poudres des métaux purs. Le mélange des poudres est d'abord fritté en atmosphère d'hydrogène, ensuite fondu sous vide et coulé dans un moule refroidi. On obtient des lingots polycristallins à grains de faible dimension. Dans ces lingots, on découpe des disques, de forme approximativement ellipsoïdale, de 14 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur maximum. L'échantillon ainsi préparé a une anisotropie magnétique très inférieure à l'anisotropie d'un monocristal, car les cristallites sont orientés au hasard. On peut donc utiliser une balance de torsion sensible, et mesurer le couple avec une grande précision, d'environ 20 dyne cm/cm³.

L'échantillon est placé dans le four, dans un champ magnétique qui le sature selon un grand axe. On le chauffe rapidement, en 2 minutes environ, jusqu'à la température du traitement et on le maintient à cette température pendant le temps désiré. On termine ce traitement par une trempe brusque d'environ 30 °C/s, en maintenant toujours le champ magnétique. Ensuite, on fixe l'échantillon dans une position repérée dans la balance de torsion, et on mesure le couple $D(\psi)$ qui s'exerce sur lui dans un champ magnétique intense qui fait un angle ψ avec une direction fixe de l'échantillon. Comme $D(\psi)$ est périodique, avec période π, on pose :

$$D(\psi) = E_0 + \sum_{k=1}^{\infty} E_{2k} \cos 2k\psi + \sum_{k=1}^{\infty} e_{2k} \sin 2k\psi \ldots \quad (1)$$

et on peut calculer les premiers coefficients E_2, E_4, E_6 ... e_2, e_4, e_6 ... à partir des points mesurés de $D(\psi)$.

En poursuivant une suite de traitements identiques sur un même échantillon, on voit une évolution des coefficients E et e en fonction du temps. Quand on a atteint les valeurs d'équilibre, on effectue une série de traitements semblables, avec le champ magnétique orienté perpendiculairement à la direction précédente. On voit alors que les coefficients E_4 et e_4 ne se modifient pas. Grâce à un choix convenable de la direction de référence de ψ, e_2 reste constant aussi, et seul E_2 dépend de la direction du champ magnétique de traitement. La différence ΔE_2 des deux valeurs asymptotiques de E_2 correspond à l'anisotropie uniaxiale induite. Sur la figure 1 est représentée la variation de ΔE_2 en fonction de la température de traitement.

Des traitements effectués à 425° C ont montré un autre phénomène intéressant. Au temps $t = 0$ l'échantillon avait subi un recuit préalable de 1 h à 800 °C, dans un champ magnétique, suivi d'une trempe brusque sous champ. Les premiers traitements à 425 °C, avec la même direction du champ magnétique, font d'abord augmenter E_2, qui diminue ensuite jusqu'à des valeurs plus faibles que la valeur à $t = 0$.

L'expérience montre que les valeurs d'équilibre de E_4, e_4, et e_2 varient avec la température, quoi-

qu'elles ne dépendent pas de la direction du champ magnétique. Comme ces coefficients ont leur origine dans la partie non-compensée de l'anisotropie magnétocristalline ordinaire, il est vraisemblable que l'anisotropie magnétocristalline, mesurée à la température ambiante, dépend de la température du traitement thermique précédent.

Discussion. — Néel a interprété l'apparition de l'anisotropie magnétique induite dans ces alliages binaires comme la création d'une surstructure d'orientation [4]. Dans l'état désordonné, les atomes sont répartis au hasard sur les différents sites cristallographiques. Le recuit dans un champ magnétique, à une température où la diffusion est possible, rend anisotrope la répartition des liaisons entre les atomes proches voisins. Par exemple, une liaison entre deux atomes dissemblables aurait une plus grande probabilité de se trouver parallèle que perpendiculaire au champ magnétique. Cette répartition anisotrope est conservée à la température ambiante par la trempe. L'énergie d'anisotropie magnétique induite s'exprime en fonction des constantes de magnétostriction à la température de traitement T et à la température de mesure T_0. Dans un autre calcul sur les mêmes bases, Taniguchi [5] trouve un résultat presque équivalent : pour un alliage donné l'anisotropie est proportionnelle à $J_s^2\ (T)\ J_s^2\ (T_0)$, où J_s représente l'aimantation à saturation. L'énergie doit donc décroître avec l'augmentation de T.

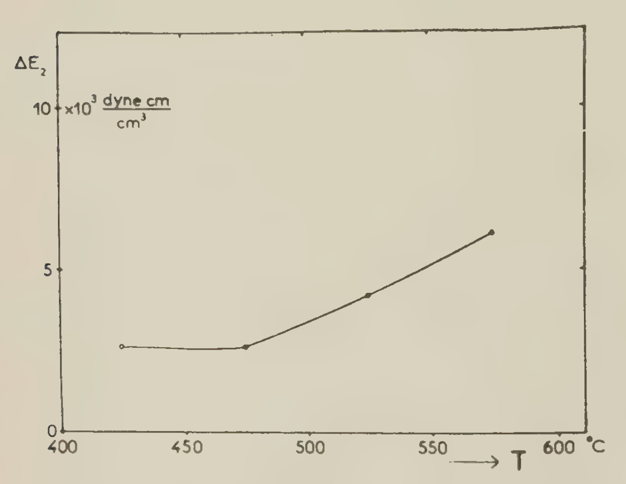


Fig. 1. — Échantillon 60% Fe — 40% Co. Coefficient de l'anisotropie uniaxiale induite, ΔE_2, en fonction de la température de traitement T.

Si l'alliage présente une surstructure ordinaire, de symétrie cubique, les liaisons entre les atomes proches voisins dissemblables ont obligatoirement une répartition isotrope, et la surstructure d'orientation ne peut pas s'établir. Dans le cas d'un alliage partiellement ordonné, on peut supposer qu'en première approximation seulement la partie non ordonnée admet la présence de l'ordre directionnel.

Nous pouvons maintenant expliquer les résultats expérimentaux. La température critique de la surstructure ordinaire de l'alliage est d'environ 700 °C. Quand T augmente, la fraction non ordonnée de l'alliage croît rapidement. En même temps $J_s\ (T)$ ne diminue que peu, car le point de Curie virtuel (extrapolé au delà du changement de phase) est de l'ordre de 1 100 °C [6]. ΔE_2, qui correspond à la valeur d'équilibre de l'énergie d'anisotropie induite, doit donc augmenter avec T (*fig.* 1).

Après le recuit à 800 °C, au-dessus de la température de disparition d'ordre à longue distance, et la trempe, l'alliage se trouve dans un état sans ordre normal, mais avec un certain ordre directionnel. Celui-ci a une valeur correspondant à l'équilibre à 800 °C, ou peut-être à une température un peu plus basse si la trempe n'est pas assez rapide. Sa valeur d'équilibre à 425 °C devrait être plus grande, et l'ordre directionnel croîtrait donc dans la totalité de l'alliage pendant les recuits successifs à 425 °C dans le champ magnétique. Mais, simultanément, la surstructure normale va tendre vers sa valeur d'équilibre. E_2 doit donc croître au début, mais décroître ensuite à cause de la diminution de la fraction non-ordonnée de l'alliage, en accord avec l'expérience.

L'influence des traitements thermiques sur E_4, e_4 et e_2 s'explique si on suppose que les constantes d'anisotropie magnétocristalline dépendent du degré d'ordre normal. Un tel effet est déjà connu pour les alliages Fe-Ni [7].

RÉFÉRENCES

[1] Ferguson (E. T.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2363-2366.
[2] Weddigen (C.), Diplôme d'Études Supérieures, Grenoble, 1955.
[3] Maréchal (J.), Diplôme d'Études Supérieures, Grenoble, 1954.
[4] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 225-239.
[5] Taniguchi (S.), *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, 1955, A **7**, 225-281.
[6] Forrer (R.), *J. Physique Rad.*, (7), 1930, **1**, 49-64.
[7] Bozorth (R. M.), *Ferromagnetism*, 4th printing, 1956, 571.

DISCUSSION

Mr. Hoselitz. — In the explanation of the curve of figure 1 it has been assumed that the presence of the magnetic field does not influence the ordinary order-disorder transformation curve. Would you expect the magnetic field to modify the order-disorder transformation ?

Mr. Ferguson. — The energy associated with

the directional ordering is probably small compared with the energy of the normal ordering. How large would the latter be ?

Mr. Néel. — The normal order has a critical point at 700 °C, the energy is therefore very large, of the order of RT_c.

Mr. Zylstra (*Remark*). — May I add a remark to the question of Dr. Hoselitz. When you anneal the sample at a temperature beneath the Curie point, the ordering takes place in magnetized regions. When you saturate the sample, you are only aligning these regions, but with or without a field, in both cases the ordering takes place in a magnetized material, so one would not expect an influence on the normal order-disorder curve.

Mr. Rathenau. — We have carried out measurements on Ni_3 Fe, and found that, there too, a heat treatment did not act on an ordered sample.

SURSTRUCTURES D'ORIENTATION CRÉÉES PAR DÉFORMATION MÉCANIQUE D'UN ALLIAGE Fe-Ni

Par R. VERGNE,

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France.

Résumé. — Après avoir montré l'existence de surstructures d'orientation créées par un recuit dans un alliage Fe-Ni, soumis à des tensions mécaniques, on étudie l'influence de la tension de traitement sur la variation de l'énergie d'aimantation de l'échantillon. On peut, grâce à la théorie de L. Néel, donner une interprétation qualitative satisfaisante des faits expérimentaux.

Abstract. — It is shown that directional ordering is produced in Fe-Ni alloys after a heat treatment while applying a mechanical stress. Measurements of the energy needed to attain magnetic saturation as a function of the stress are discussed and the results are satisfactorily interpreted by mean of Néel's theory.

Dans un mémoire consacré à l'étude théorique des surstructures d'orientation, L. Néel [1] exprime l'énergie élastique totale d'une solution solide binaire comme la somme des énergies des différentes liaisons entre atomes voisins, en supposant en première approximation que l'énergie d'une liaison ne dépend que de la nature des deux atomes et de la distance qui les sépare.

Lorsqu'on déforme le réseau en appliquant une tension, la variation de la distance interatomique d'une liaison et de ce fait l'énergie de liaison dépendent de l'orientation de cette liaison par rapport à la tension. Lorsque la température est suffisante pour que les atomes puissent diffuser, ils se redistribuent sur le réseau, et la répartition des diverses espèces de liaisons, initialement isotrope, devient anisotrope. En trempant brutalement jusqu'à une température où la diffusion ne peut plus avoir lieu, il est possible de conserver cette surstructure en équilibre métastable à la température ambiante.

Ce phénomène étant faible, il convient de l'étudier dans les solutions solides ferromagnétiques où il peut être décelé par l'anisotropie uniaxiale des propriétés magnétiques qu'il entraîne.

I. Mise en évidence de la surstructure d'orientation. — Pour nous placer dans des conditions favorables, nous avons recherché un alliage binaire ferromagnétique, à point de Curie relativement bas, formant une solution solide au voisinage de la concentration équiatomique.

En effet, la théorie de L. Néel montre que l'énergie de surstructure est maximale pour l'alliage équiatomique, et qu'il faut faire le traitement au-dessus du point de Curie si on désire obtenir la surstructure due à la déformation mécanique seule. L'alliage utilisé doit également posséder une bonne tenue mécanique à la température de traitement.

Nous avons utilisé un fil de Fe-Ni ayant un point de Curie à 450 °C et titrant en poids : 45,0 % Ni ; 54,2 % Fe et 0,42 % Mn. Après un recuit soigné sous hydrogène pur, nous avons obtenu un échantillon polycristallin de structure isotrope. Par la suite, pour éviter toute oxydation, les traitements ont été faits en atmosphère d'hydrogène pur.

Comme nous devons déceler la surstructure par une mesure magnétique, il faut définir un état de référence qu'il soit possible de reproduire avant et après traitement. Nous avons choisi le chauffage au-dessus du point de Curie suivi d'une trempe brutale. Pour obtenir cet « état de zéro » nous avons toujours opéré de la manière suivante :

Montée du four à 500 °C, palier de 75 minutes à 500 °C, la température étant maintenue constante à $\pm$ 1 °C, trempe d'environ 100 °C s^{-1}. Un tel traitement sera dit « de zéro ».

Pour vérifier la reproductibilité de l'état de référence, nous avons effectué plusieurs traitements « de zéro », et fait suivre chacun d'eux d'une mesure de la courbe d'aimantation de l'échantillon. Nous définirons plus loin les conditions dans lesquelles nous avons relevé ces courbes. De la mesure de l'aire comprise entre deux courbes d'aimantation successives, nous déduisons la variation de l'énergie d'aimantation de l'échantillon. Ces variations n'ont pas dépassé quelques erg cm^{-3} entre deux traitements « de zéro ».

Nous avons ensuite soumis l'échantillon aux traitements suivants : *a*) un traitement « de zéro », *b*) un traitement sous tension suivi d'une trempe également sous tension, *c*) un traitement de zéro.

Nous utiliserons par la suite toujours le même processus pour *b* : montée du four à 500 °C, application de la tension suivant l'axe du fil, palier de 75 minutes sous tension, la température étant maintenue constante à $\pm$ 1 °C, trempe d'environ 100 °C s^{-1} sous tension.

Après chaque traitement, nous avons relevé la

courbe d'aimantation isotherme de l'échantillon. Nous appellerons courbe d'aimantation le lieu des extrémités des cycles d'hystérésis symétriques obtenus en faisant croître le champ depuis l'état désaimanté. Cette courbe est d'ailleurs très voisine de la courbe de première aimantation. Nous l'avons relevée point par point par une méthode balistique en prenant soin de désaimanter chaque fois, dans un champ nul, par un champ alternatif décroissant appliqué suivant l'axe du fil. Le champ magnétique de mesure est appliqué suivant l'axe du fil.

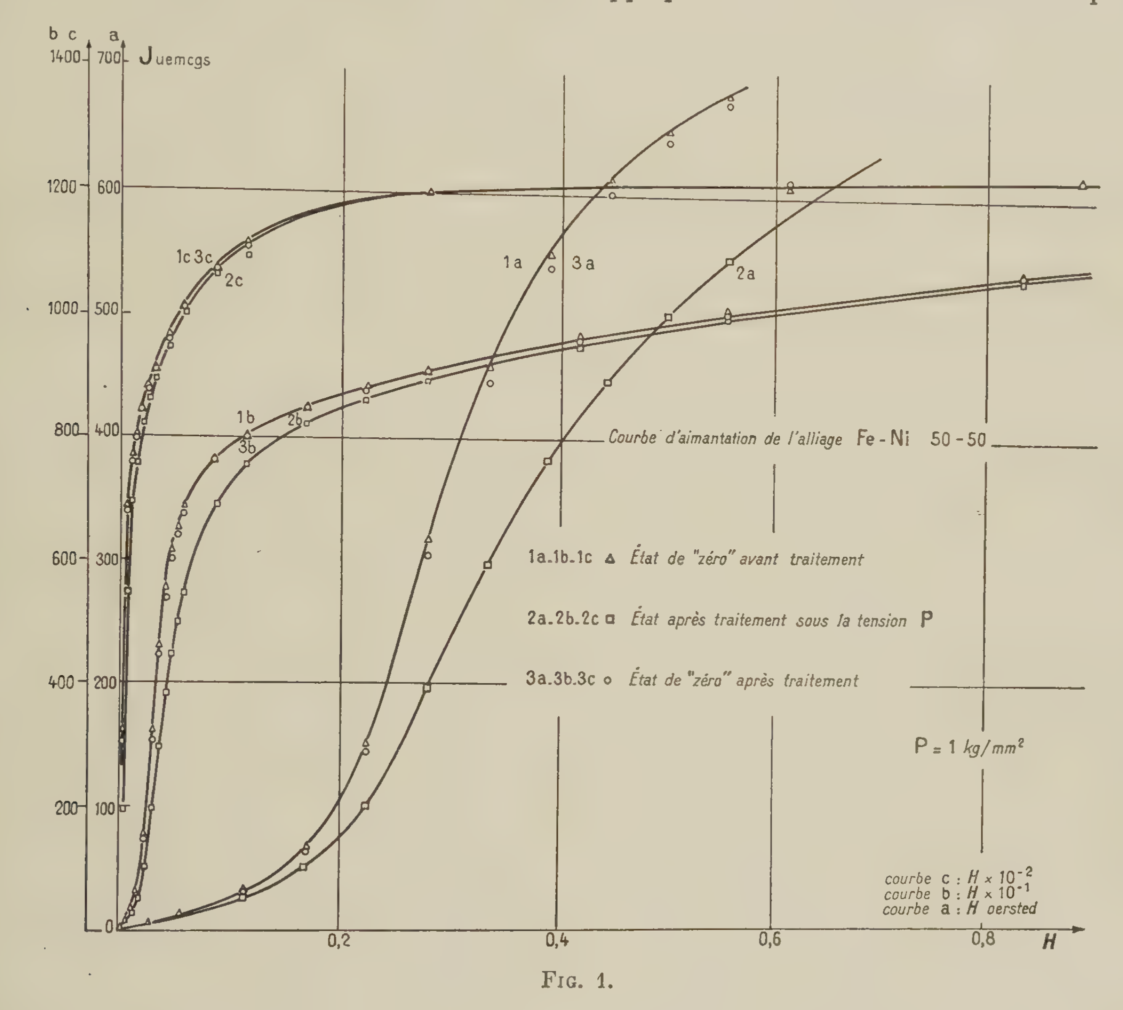


Fig. 1.

Sur la figure 1, nous avons tracé les courbes obtenues pour $P = 1$ kg mm^{-2}. De l'examen de celles-ci, il ressort : qu'un traitement avec tension ($2a$, $2b$, $2c$) abaisse la courbe d'aimantation alors que le traitement « de zéro » suivant ($3a$, $3b$, $3c$) la ramène sensiblement à sa position initiale. Les courbes $2c$ et $3c$ ont une partie commune.

La mesure de l'aire comprise entre les courbes 2 et 3 nous permet d'obtenir la variation d'énergie d'aimantation W_1 due au traitement sous tension. L'aire comprise entre les courbes 1 et 3 représente la différence entre les énergies d'aimantation du fil dans l'état de référence avant et après traitement. Cette différence d'énergie W_2 est petite devant la précédente.

Nous avons vérifié que pour une même tension l'effet était reproductible (cf. tableau I).

Le passage par le point de Curie sous tension ne doit introduire aucun ordre additionnel appréciable dû à l'apparition de l'aimantation spontanée. Il ne s'écoule certainement pas plus de quelques secondes entre l'instant où le fil atteint le point de Curie (450 °C) et celui où cesse la diffusion, ce qui est très peu par rapport au temps nécessaire à l'établissement de la surstructure d'orientation [2].

Qualitativement, ces résultats sont en accord avec la théorie de L. Néel. Au cours du traitement sous tension la répartition des diverses espèces de liaisons de l'alliage devient anisotrope ce qui se traduit globalement par l'apparition d'une direction de plus difficile aimantation suivant le fil. Au cours du traitement suivant effectué sans tension, l'agitation thermique détruit l'ordre et conduit à une répartition isotrope des liaisons.

II. Influence de la tension P sur la variation de l'énergie d'aimantation. — Nous avons sur ce même échantillon mesuré les énergies W_1 et W_2 pour diverses valeurs de la tension P de traitement. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau I et la figure 2.

TABLEAU I

P kg mm^{-2}	0,267	0,478	1,029	1,529	2,029	2,498
W_1 erg cm^{-3}	45	73	212 206	342	518	709
W_2 erg cm^{-3}	1,2	1,8	2 7,8	1,2	non mesurable	12,7
$\frac{W_2}{W_1}$ %	2,7	2,5	3,81	0,3		1,8

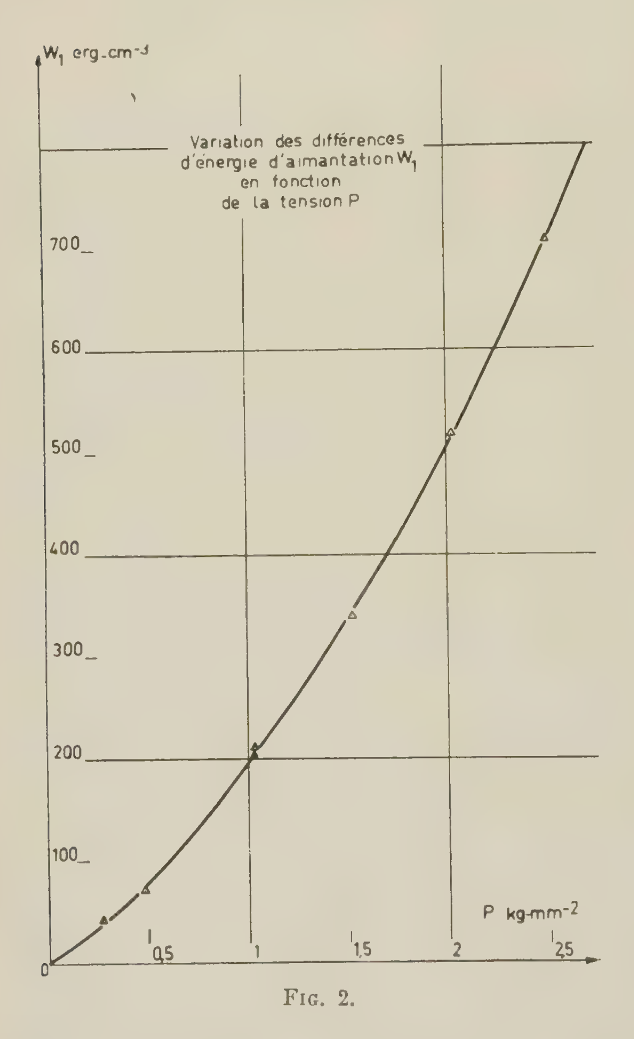


Fig. 2.

La figure 2 nous montre que la variation d'énergie d'aimantation W_1 due au traitement avec tension ne croît pas linéairement en fonction de P.

Du tracé des courbes d'aimantation, il ressort que le début de la partie commune des courbes relatives à un état traité et à l'état de zéro suivant, se rapproche de la saturation quand la tension P croît.

L'énergie W_1 est toujours grande devant W_2 (tableau I), ce qui justifie le choix de notre état de référence.

III. Comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie de L. Néel. — L. Néel [1] calcule l'énergie de surstructure dans le cas d'un monocristal cubique d'une solution solide à deux constituants.

Pour un fil monocristallin, du type cube à faces centrées l'axe [100] et la tension de traitement étant alignés suivant le fil, L. Néel trouve pour la densité d'énergie d'anisotropie due à la surstructure :

$$C_s = \frac{3\, SL_0\, PD_0}{8\, C_2\, \chi_0\, RT_1\, r_0}$$

P : tension de traitement ; R : constante des gaz parfaits.

T_1 : température absolue de traitement ; C_2 : coefficient d'élasticité de l'alliage ; χ_0 : coefficient de compressibilité de l'alliage.

Les quantités S, L_0, D_0/r_0 sont définies respectivement aux § 11 équation (43) ; § 11 et 12 ; § 18 du mémoire de L. Néel déjà cité.

L'application au cas d'un Fe-Ni équiatomique pour une température de traitement de 773 °K, et une tension de traitement de 2,5 kg mm^{-2} donne avec les valeurs adoptées par L. Néel pour C_2, χ_0, L_0, et D_0/r_0 : $C'_s = 2\,587$ erg cm^{-3}.

Nous mesurons pour cette même tension, une variation d'énergie d'aimantation de 709 erg cm^{-3}. Ce désaccord ne doit pas nous surprendre, l'échantillon utilisé étant polycristallin. Nous nous proposons d'ailleurs d'étendre la théorie de L. Néel au cas d'un polycristal cubique isotrope.

A cause de la nature polycristalline de l'échantillon, nous ne savons pas relier quantitativement la variation d'énergie d'aimantation mesurée à la densité d'énergie de surstructure. Nous savons seulement qu'elles sont liées et que leur ordre de grandeur est le même. Enfin, les diverses quantités utilisées dans le calcul, et en particulier L_0, ne sont pas toutes connues avec la précision désirable.

Dans ce travail, nous avons montré, comme l'avait prévu L. Néel, qu'il est possible de créer des surstructures d'orientation par déformation mécanique. La théorie de L. Néel permet une interprétation qualitative simple et satisfaisante des phénomènes observés.

Pour faire une étude plus approfondie et comparer avec fruit la théorie avec l'expérience, nous devrons : étendre la théorie de L. Néel à un polycristal cubique isotrope, essayer de relier quantitativement la variation d'énergie d'aimantation

que nous mesurons à la densité d'énergie de surstructure et enfin préciser la valeur de certaines quantités utilisées par L. Néel, en particulier L_0.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 225-239.
[2] Fergusson (E. T.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **224**, 2363-2366.

DISCUSSION

M. Vonsovskij. — Je veux attirer votre attention sur les travaux du Pr Šur qui a étudié des questions analogues.

M. Vergne. — Je connais effectivement les travaux que le Pr Šur a faits sur des sujets voisins.

M. Delyon. — Pour l'évaluation de la variation d'énergie interne votre point de référence est-il l'état saturé, de sorte que l'énergie interne du fil désaimanté traité « zéro » est plus faible que l'énergie interne du fil désaimanté traité « tension » ?

M. Vergne. — Je rappelle qu'il s'agit du *même* fil traité « zéro » et sous tension. L'état de référence est effectivement la saturation.

OBSERVATION OF MAGNETIC CHRONIC DRAG OVER GEOLOGIC TIME

By NAOTO KAWAI and SHOICHI KUME,
Geological and Mineralogical Institute, Kyoto University, Japan.

Résumé. — On a étudié le traînage magnétique à température ambiante dans des champs faibles, en mesurant l'évolution de l'aimantation d'échantillons de roches maintenues pendant plusieurs années dans le champ terrestre. Ces expériences ont été étendues à de très longues durées en étudiant des échantillons de roches qui ont été réorientés à une certaine époque de leur histoire. On donne une interprétation qualitative des résultats.

Abstract. — To study the magnetic after-effect in low fields and at room temperature, rock specimens were kept for several years in a fixed position in the earth's field, and the change of magnetization measured. The measurements were extended to very long period of time by studying rock samples that had been reoriented at a previous date in their history. A qualitative interpretation is given.

Twenty years have passed since Thellier [1] discovered rocks whose magnetism shows a remarkable change with time in the geomagnetic field.

Nearly ten years ago Néel [2], [3] established a theory of the magnetic fluctuation after-effect, based on Thellier's [1] and Nagata's [4] experiments, and an elegant solution was given to the problems of rock-magnetism as well as to those concerning what is called domain fixing.

The theories and the experiments which appear to have been plausibly established still leave much to be examined and confirmed. One of the first questions that have come to our minds is in what materials this kind of after-effect prevails. Barbier's [5] and Lliboutry's [6] experiments, can be considered as the first answers.

Néel, on theoretical considerations, distinguishes the fluctuation after-effect from that of diffusion, in that the latter tends to a finite value within a finite time, whereas the former does not, the effect being prolonged indefinitely. Despite this statement, his theory itself is constructed on the basis of experimental data (1) which were obtained in a very limited time scale of the order of the length of a day. Many authors, in measuring the after-effect, have applied a rather strong magnetic field or raised the temperature of their specimens to quicken the otherwise very slow domain fixing.

We still need experimental results obtained in weak magnetic fields and at low temperature, as this is important in the field of rock-magnetism as well as to inquire whether or not Néel's theory is satisfied in an almost frozen state of the after-effect.

About eight years ago we set up the following

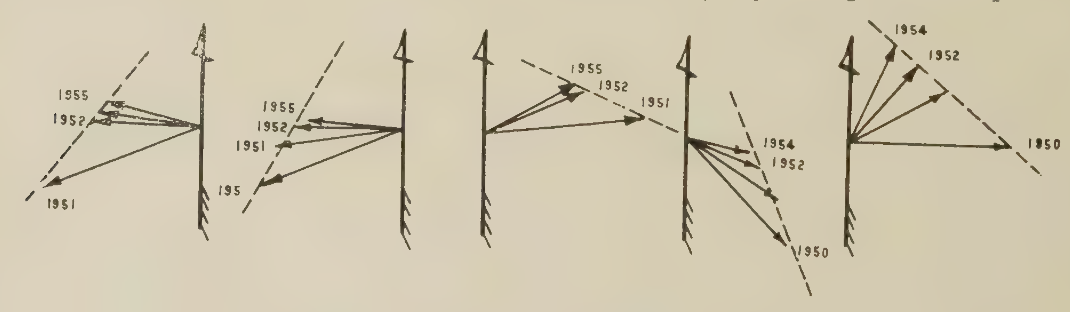


FIG. 1. — Time-change of magnetization observed in the laboratory.

experiments to observe the fluctuation after-effect mentioned above. Several sedimentary rocks with unstable remanent magnetism have carefully been stored in the laboratory, keeping them at each constant orientation and constant temperature in such a way that the geomagnetic field was applied to them at a large angle with their own magnetic vectors. During the storage each rock specimen was taken out from time to time and its magnetism was tested by a sensitive astatic magnetometer. It was found from this repeated observation that the direction and the intensity of the magnetism change slowly and steadily with time as shown in Figure 1, in which the arrows show the geomagnetic field, the vectors the repeatedly determined rema-

(1) Further experimental results have been obtained in connection with the study of palaeomagnetism (cf. ref. [7], [8]).

nent magnetism of the specimen rocks and the numerals suffixed to each, the year in which the measurements were made. A preliminary report announcing this same change was published by the present writers in 1953 [9].

In general, the time-change of magnetism shows that the initial vector of remanent magnetism tends to approach the geomagnetic vector. In the first two or three years of the experiments, the change was conspicuous and proceeded at a rate nearly proportional to the logarithm of the duration. However, the change subsequently became more and more slow as time passed, and at present it seems as if the change were frozen. It seemed that our efforts, therefore, would be in vain, even if further observations were to be made.

However, we have clung to a ray of hope to find at least one method to clear up this difficulty. The method is based on the following consideration : One can find natural samples which have long been kept *in situ* under conditions similar to that under which we have carried out our experiments. For instance, pebbles embedded in strata, stones embodied into old edifices or statues and

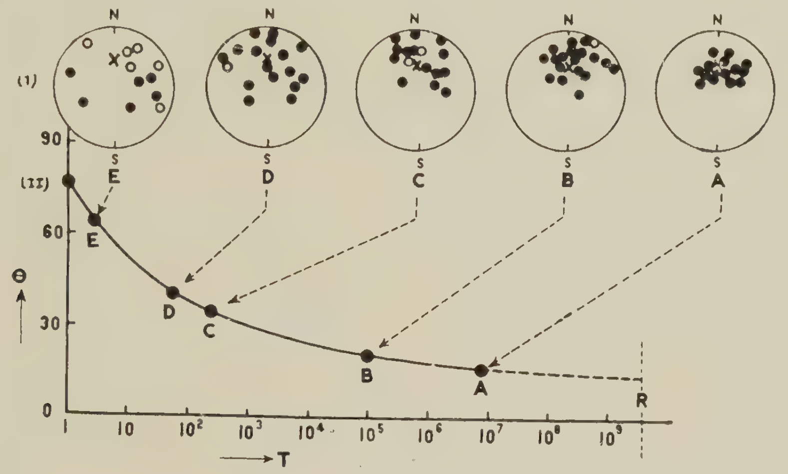


Fig. 2 (I). — Remanent magnetism of reoriented specimens whose positive poles are plotted on Schmidt's projections.
A) Specimens collected from conglomerate. — B) Specimens collected from conglomerate. — C) Specimens collected from statues and edifices. — D) Specimens collected from pavements. — E) Specimens collected from pavements. *Hollow circle* : Positive magnetic pole plotted on lower hemi-sphere. *Full circle* : Positive magnetic pole plotted on upper hemi-sphere. *Cross* : Position of the present geomagnetic field.
(II). — Retrospective consideration of magneticafter-effect.
Θ : Mean deviation angle from the geomagnetic field (degree).
T : Time (year).

blocks of rock paved on roads are favorable subjects of experiment, as individual pieces of these materials have been long exposed to the local geomagnetic field, and the original remanent magnetism, therefore, must have undergone a change like the one we could observe in the laboratory, but with far longer a duration, covering the time from the initial reorientation of the specimens up to the present. By measuring their magnetism and so asking them their past, it is possible to draw out at present the history of the chronic change.

At Hota in Boso Peninsula, Japan, one can collect a number of rock samples which have been detached from the same mass of sedimentary rock and reoriented at various times. Some of these samples were cut off by natural erosion from this stratum and embedded into a conglomerate about ten million years ago and some were carried away from it at a quarry and paved on a road some fifty years ago. The reorientation of the rocks, whether naturally or artificially, have left the remanent magnetic vectors scattered at random.

It was found from the measurements that the rocks whose time of reorientation is latest still have their magnetization vectors scattered at random whereas those whose time of reorientation is earliest have their vectors all nearly parallel to the local geomagnetic field. The samples with intermediate age of reorientation show a distribution of vectors intermediate between the above-mentioned two extremes, namely, between utter irregularity [2] and perfect order. Positive magnetic poles of the rock samples whose reorientations are considered to have taken place contemporaneously are plotted on a Schmidt's projection and five diagrams of

(2) It should be remenbered that Graham [10] has proposed a test to determine the stability of the remanent magnetism of rocks from the degree of randomness.

varying age of reorientation (A), (B), (C), (D) and (E), are shown in figure 2 (I).

We can see that the angle of deviation from the time, as is demonstrated in Figure 2 (II). On the ordinate are plotted the mean angles calculated for each age. It should be pointed out that the angle of deviation, however long the duration may be, does not reach zero, as even at the point A, representing the samples of the remotest antiquity, the angle is about 15° or even larger, which is too large for it to be considered as an error of measurement, 3° at most. This suggests in turn that our after-effect does not come to end, despite the lapse of time of more than ten million years. It is to be noticed that 4×10^9 years is the age of the earth which is shown by point R on the logarithmic abscissa, so that one can conclude that the entire chronic drag cannot be traced back even in geologic time.

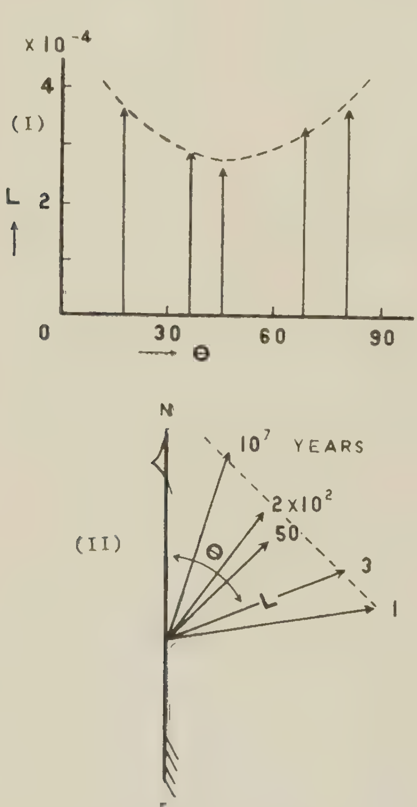


FIG. 3. — Deviation angle vs length relation of mean vectors obtained at individual diagrams (A), (B), (C), (D) and (E) in Fig. 2.
Θ : Mean deviation angle (degree).
L : Length of vector (e. m. u./cc).

Again, the intensity of remanent magnetism and the angular deviation are averaged on each diagram of figure 2 (I), and their relation in the course of the change is shown in figure 3 (I). By representing these mean values of the intensity and the angle of deviation as a vector, as shown in figure 3 (II), it is possible to infer how the chronic change has actually occurred in the natural state. From figure 1 and figure 3 (II) we also see that the top of the vector traces a line (see the dotted lines) which together with the initial and the final vectors of remanence makes an isosceles triangle. According to this model, the magnetic vector shortens its length at first as the angular change commences, and the shortening continues until the deviation is reduced to about one half of its initial value. The vector, on further reducing its deviation becomes longer and approaches the final vector whose length is the same as that of the initial one.

A qualitative but plausible explanation of the chronic change of the type of the isosceles triangle is as follows. The initial magnetic vector $\overrightarrow{OA}$ (Fig. 4), owing to the absence of an applied magne-

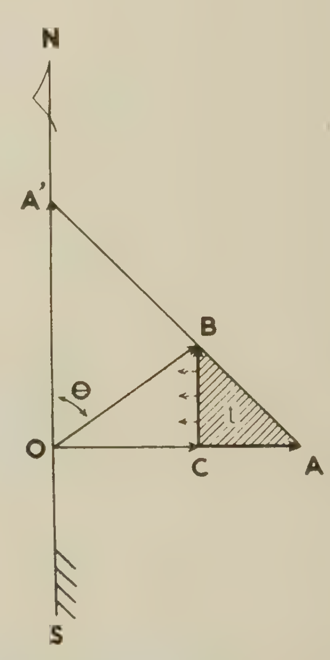


FIG. 4. — Schematic representation shoving progress of the chronic change.

tic field in that direction, decays with time and becomes $\overrightarrow{OC}$ in an interval of say t. On the other hand, in the direction of the geomagnetism and also in the same interval t, owing to the presence geomagnetic vector decreases monotonously with of the applied field, there grows with time a new vector $\overrightarrow{CB}$ whose length is nearly equal to the length of the reduction that has occurred in $\overrightarrow{OA}$. The result is, the initial vector $\overrightarrow{OA}$ becomes $\overrightarrow{OB}$, the net vector difference being $\overrightarrow{AB}$. It is seen that the three vectors $\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{BC}$, and $\overrightarrow{CA}$ form an isosceles triangle ABC and also that this triangle

expands with increasing lapse of time and continues to do so until at last the final triangle OAA′ is completed. Several small arrows are drawn on this diagram, to show the direction in which the triangular area expands with time.

We here recall that the relaxation time τ of the magnetization a magnetic domain possesses was first introduced by Néel [2], who represented it as an increasing function of both the volume of the domain V and of the coercive force H_c. For simplicity's sake, Néel has assumed these domains as consisting of a single substance, but having different V and H_c, whereas in our test specimens, instead of a single phase, there have been found a number of ferromagnetic phases with different Curie points. As has already been reported [11], one of the writers, in carrying out thermo-magnetic and x-ray analyses of these rock specimens, has detected cubic Ti-ferrites of varying composition. The Curie points of these ferrites are found to be distributed nearly continuously from that of pure magnetite (575 °C) down to room temperature or even lower. It has also been reported [11] that the lower the lowest Curie point of the sample, the faster the relative rate of the time-change of the magnetism.

It is noteworthy that Néel's equation for τ shows a shortening of τ at high temperatures, and that this shortening is much greater at temperatures near the Curie point than that due to the decrease in V and H_c only.

Connecting this with our observed results, the following conclusion can be drawn ; in the triangular model of time-change, the part of the initial vector which first alters its orientation towards the geomagnetic field is due to the domains whose Curie points are lowest. Next comes the part of the vector due to those domains whose Curie point is next lowest, and so on, in the order of increasing Curie points.

REFERENCES

[1] Thellier (E.), *Ann. Inst. Phys.*, Glove, 1938, **16**, 157 ; *Thesis*, Paris, 1948.
[2] Néel (L.), *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99.
[3] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 49 ; 1951, **12**, 339.
[4] Nagata (T.), *Bull. Eearthquake Res. Inst.*, 1943, **21**, 1.
[5] Barbier (J. C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1040.
[5] Lliboutry (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1042.
[7] Roquet (J.), *Ann. Géophys.*, 1955, **11**, 461.
[8] Roche (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2952.
[9] Kawai (N.), Kume (S.), *J. Geomag. Geoele.*, 1953, **5**, 66.
[10] Graham (J. W.), *J. Geophys. Res.*, 1949, **54**, 131.
[11] Kawai (N.), *Proc. Japan Acad.*, 1956, **31**, 364.

DISCUSSION

M. Thellier (Remarque). — Nous avons discuté, le Pr Kawaï et moi-même, et nous le ferons à nouveau, des aspects purement paléomagnétiques des faits présentés, qui sont loin des préoccupations de la Conférence actuelle. Je voudrais seulement faire quelques remarques générales :

Je soulignerai d'abord que le traînage magnétique dans les roches, qui était entièrement méconnu, hors de France, jusqu'à ces dernières années (il n'en est pratiquement pas question dans l'ouvrage *Rock Magnetism* de 1953), a pris une importance considérable au point que certaines roches, telles celles considérées par le Pr Kawaï, sont considérées comme n'ayant pratiquement que ce type d'aimantation.

En ce qui concerne les mesures, les paléomagnéticiens, en général, ne considèrent que l'effet du traînage sur la direction de l'aimantation. Nous préférons travailler sur la valeur des aimantations. Exactement, nous mesurons toujours trois composantes rectangulaires des moments, ce qui nous donne évidemment le traînage en direction, mais aussi en valeur.

Dernière remarque : lorsqu'il s'agit d'établir les lois relatives à un type d'aimantation nous travaillons non sur des aimantations naturelles, résultant en général de plusieurs types d'aimantations, mais sur des aimantations définies provoquées au laboratoire. Dans le cas de l'aimantation de traînage, nous partons de corps désaimantés sur lesquels nous pouvons suivre l'acquisition progressive, ou portant une aimantation rémanente isotherme sur lesquels nous suivons la désaimantation spontanée. Avec des aimantations naturelles, telles que celles considérées par le Pr Kawaï, les phénomènes d'acquisition d'aimantation visqueuse et de désaimantation s'emmêlent et l'existence possible d'une aimantation plus dure initiale (aimantation par dépôt, par cristallisation...) complique encore l'interprétation. Dans le cas présent, l'existence d'une telle aimantation dure entraîne celle d'une déviation moyenne irréductible entre la direction de l'aimantation observée et celle du champ terrestre actuel, cet angle étant d'autant plus grand que la composante dure est plus grande ; la conclusion sur la limite de l'évolution du vecteur aimantation perd de sa valeur de ce fait.

DOUBLE HYSTERESIS LOOPS IN FERROMAGNETIC CRYSTALS

By A. A. HIRSCH,
Department of Physics, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel.

Résumé. — Un monodomaine présentant une anisotropie mixte magnéto-cristalline et uniaxiale peut donner une courbe d'aimantation composée de deux boucles asymétriques reliées par un segment, le long duquel l'aimantation est réversible. Le processus d'aimantation irréversible commence à partir d'un champ critique. Ce cycle double pourrait être une explication possible du mécanisme d'aimantation des matériaux ayant des cycles étirés, comme les Perminvars.

Abstract. — A single domain with mixed magnetocrystalline and uniaxial anisotropies can show a magnetization curve composed of two asymmetric loops connected by a section over which the magnetization is reversible. The irreversible process starts at acritical field. The double loop could be a possible explanation for the mechanism of magnetization in materials with contricted loops as Perminvars.

Single ferromagnetic domains of cubic structure may show double hysteresis loops [1, 2]. The transition of the ordinary hysteresis loop into the double loop depens on :

1° the magnitude of the magnetic uniaxial anisotropy and its direction with respect to that of the magnetic field and to that of the crystallographics axes ;

2° the ratio of the constants of uniaxial anisotropy and magnetocrystalline anisotropy.

The magnetization in the direction of the magnetic field, I, is obtained by minimising the free energy of the crystal. For a prolate spheroidal domain whose polar axis lies along the [100] direction, the values of I are given by the following expressions :

$$H_{[001]} = \frac{2KI}{I_s^2}\left[1 + 2F - 2\left(\frac{I}{I_s}\right)^2\right] \text{ and } \frac{I}{I_s} = \pm 1 \quad (1)$$

for a magnetic field, H, in a [001] direction.

$$F = \frac{I_s^2\,(N_b - N_a)}{4K}$$

where K is the magnetocrystalline constant.

I_s is the spontaneous magnetization and N_a, N_b are the demagnetization coefficients along the polar and equatorial axes. A rectangular magnetization loop can be derived from these relations for a positive K. The shape of this loop changes with changing value of the factor F. For $F = 0.5$ the loop becomes double. In case of a negative K, the magnetization loop is ordinary and its coercive force is equal to zero for $F = -0.5$.

When the magnetic field lies along the polar axis of the domain, the magnetization loop is rectangular for $K > 0$ and its coercive force increases with increasing factor F.

Two double hysteresis loops of a crystal with a positive K are illustrated in figure 1 for $F = 0.5$ and $F = 1$.

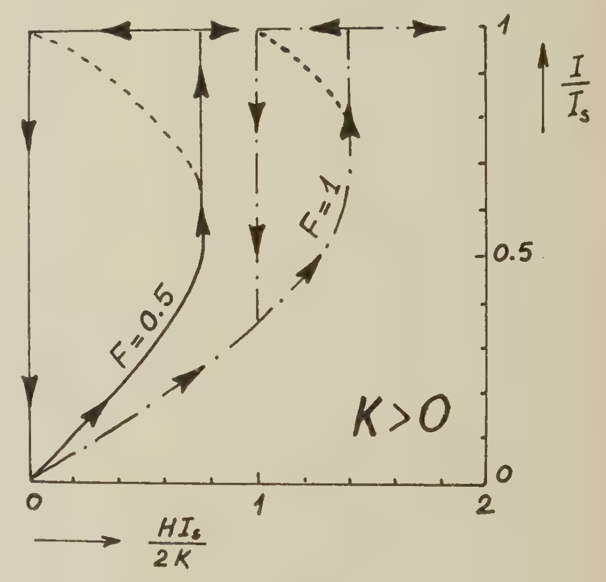


Fig. 1.

The inverse slope of the magnetization curve for low-fields and small values of f is given by

$$\frac{dH_{[001]}}{df} = \frac{2K}{I_s}(1 + 2F) \quad (2)$$

where $f = I/I_s$. This portion of the curve corresponds to stable equilibrium directions of the magnetization vector.

For large values of f and low-fields (at a crystal field which corresponds to a sharply increasing magnetization), the inverse slope of magnetization curve is expressed by

$$\frac{dH_{[001]}}{df} = \frac{K}{I_s}[(2 - 12 f^2) + 4F]. \quad (3)$$

This portion of the curve shows non-stable equilibruim directions of I_s.

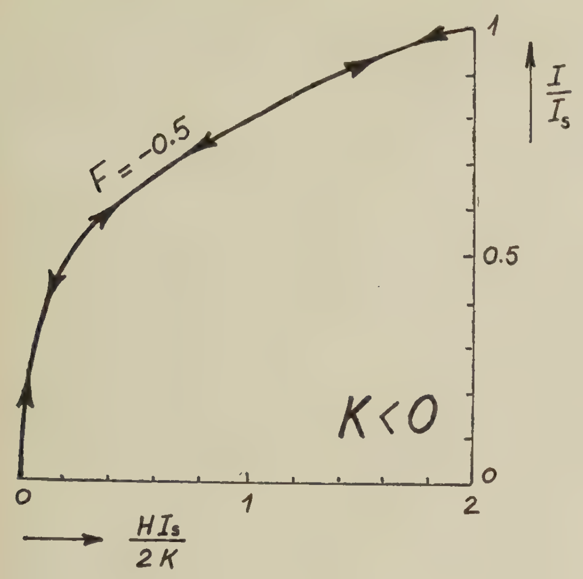


FIG. 2.

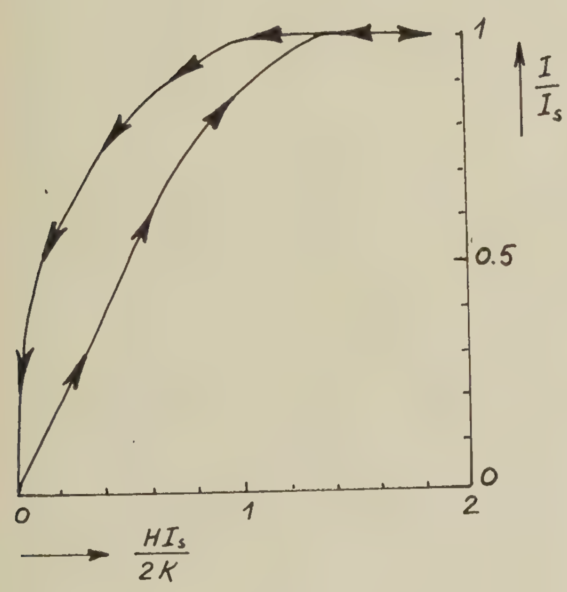


FIG. 3.

The condition $\frac{dH_{[001]}}{dI} = 0$ leads to the following relation for the critical field :

$$H_{critical} = 0.54 \frac{K}{I_s} (1 + 2F)^{3/2}. \qquad (4)$$

It is supposed that the theory of the double hysteresis loop can be applied for analysis of the magnetization curves of single-crystal cobalt ferrite which are measured by Foner and Artman [3]. The magnetocrystalline anisotropy constant derived from equation (2) and (4) is of the same order of magnitude as calculated by these investigators.

Figure 2 shows the magnetization curve of a crystal with a negative K for $F = -0.5$.

A composite magnetization loop of two domains with magnetocrystalline constants of different signs is shown in figure 3 ($F_1 = 0.5$, $F_2 = -0.5$ and $K_1 = -K_2$). Loops of similar shape have been measured by several investigators in Perminvar. The mechanism of the magnetization of a double loop can give also a possible explanation for the magnetic behaviour of this material.

REFERENCES

[1] HIRSCH (A. A.), *Bull. Res. Couns. Israel*, 1957, **6** A, 276.
[2] HIRSCH (A. A.), *Bull. Res. Couns. Israel*, 1958, **7** F, in print.
[3] FONER (S.) and ARTMAN (J. O.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 443.

DISCUSSION

Mr. Artman and Foner. — We would like to point out that a single domain analysis does not apply to our problem. As discussed by us in detail at this conference, in order to explain our results it is *essential* that a multi-domain structure exist.

Mr. Hirsch. — In multi-domain materials having some ordered domain arrangement it is possible to have a magnetization process which occur only by domain rotation. When the external magnetic field lies in a direction perpendicular to the walls of the domains, the magnetization is rotational.

TRAVAUX DES PHYSICIENS SOVIÉTIQUES DANS LE DOMAINE DU MAGNÉTISME DURANT CES DERNIÈRES ANNÉES

Par S. V. VONSOVSKIJ,

Institut de Physique du Métal, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Sverdlovsk.

Résumé. — Dans la première partie (paragraphe n° 1) sont exposés les résultats de la théorie thermodynamique des transformations ferromagnétiques développée à partir des transitions de phases du deuxième ordre (méthode de Landau) : courbe d'aimantation de para-processus, évolution de l'aimantation spontanée en fonction de la température, discontinuité de la chaleur spécifique, variation d'aimantation sous l'influence des tensions élastiques, anomalie du coefficient de la dilatation thermique. Dans le paragraphe n° 2 sont exposés les résultats de la théorie thermodynamique du faible ferromagnétisme qu'on observe dans l'hématite (α-Fe_2O_3), ainsi que dans NiF_2, $MnCO_3$ et $CoCO_3$. Dans cette théorie on utilise la méthode de Landau, les données sur la diffraction des neutrons et les considérations générales sur la symétrie magnéto-cristalline. On a montré ainsi que ce faible ferromagnétisme est dû à une modification des orientations antiferromagnétiques des sous-réseaux magnétiques. Cette modification s'explique par l'influence de l'interaction magnétique relativiste.

Dans la deuxième partie (paragraphe n° 1) sont exposés les résultats principaux de l'interprétation phénoménologique de la théorie quanto-mécanique du ferro- et de l'antiferromagnétisme. Comme exemple, on a donné les résultats des calculs des caractéristiques magnétiques dans le cas des cristaux ferro- et antiferromagnétiques uniaxes. Dans la conclusion, on retrouve les résultats obtenus à l'aide du modèle d'échange (s-d) l'interprétation des propriétés physiques diverses dans les métaux et semi-conducteurs ferro- et antiferromagnétiques ; temps de relaxation à basse température et largeur de la raie de résonance ferromagnétique, le facteur-g dans le cas de la résonance ferromagnétique des métaux, conductibilité électrique des métaux ferro- et antiferromagnétiques, les anomalies de la résistivité et des autres caractéristiques des métaux et semi-conducteurs ferro- et antiferromagnétiques au voisinage des températures de Curie et de Néel.

Abstract. — In the first part results are presented of the thermodynamic treatment of ferromagnetic transformations, based upon the theory of phase transitions of the second order (Landau method) : magnetization curve of the para-process, temperature dependence of the spontaneous magnetization, discontinuity in the heat capacity, effect of elastic stress on the magnetization curve, magnetic anomalies of thermal expansion. The results of the thermodynamic theory of the weak ferromagnetism observed in α-Fe_2O_3 (and also in NiF_2, $MnCO_3$ and $CoCO_3$) are also given. In this theory Landau's method, neutron diffraction data and general considerations of magneto-crystalline symmetry are used. It is shown that the weak ferromagnetism is a result of the perturbation of the perfect antiferromagnetic ordering of the magnetization vectors of the sublattices. This perturbation depends upon magnetic (relativistic) interactions in the crystal.

In the second part, the principal results of the phenomenological treatment of the quantum-mechanical theory of ferro- and antiferromagnetism are presented. As an example calculations of the magnetic properties in uniaxial ferro- and antiferromagnetic crystals are given. In conclusion results obtained with the help of the (s-d) exchange model for the ferromagnetic metals and semi-conductors are summarised : relaxation processes at low temperatures, width of the ferromagnetic resonance absorption line, g-factor of ferromagnetic resonance in metals, electrical conductivity of ferro- and antiferromagnetic metals, anomalies of electrical resistance and other properties of ferro- and antiferromagnetic metals and semiconductors near the Curie and Néel temperatures.

Dans cette communication, nous exposons quelques résultats de recherches théoriques et expérimentales sur le magnétisme effectuées ces dernières années en U. R. S. S. Il est évidemment impossible, dans une courte communication de faire le tour de tous les travaux effectués en U. R. S. S. sur cette question. Nous avons accordé une large place aux recherches qui n'ont pas trouvé de reflet dans les communications des autres membres de la délégation soviétique et aux travaux de l'auteur et de ses collaborateurs. La communication peut être divisée de la façon suivante :

I. Étude thermodynamique et étude expérimentale des propriétés physiques et magnétiques des substances fortement magnétiques au voisinage de la température de transformation magnétique (point de Curie θ_f ou point de Néel θ_{af}).

II. Étude par la mécanique quantique, étude phénoménologique et recherches expérimentales des propriétés magnétiques et physiques des mêmes substances dans les domaines des basses températures ($T \ll \theta_f, \theta_{af}$) et des hautes températures ($T \gtrsim \theta_f, \theta_{af}$).

I

1. — Landau [1] en 1937 a développé la théorie thermodynamique des changements de phase qui a été appliquée avec succès aux transformations magnétiques [2], [3]. Belov et ses collaborateurs [4] ont étudié, ces derniers temps, la nature des transformations ferromagnétiques. D'après la théorie des changements de phase de second ordre [1], [2], [3] le potentiel thermodynamique Φ au voisinage du point de Curie peut être écrit sous forme d'une série en fonction des puissances de l'aimantation J et de la tension mécanique σ.

$$\Phi = \Phi_0 + aJ^2 + bJ^4 + (c + eJ^2)\,\sigma + d\sigma^2 - \mathbf{HJ}. \quad (1)$$

$-\mathbf{HJ}$ est l'énergie du champ magnétique extérieur $\mathbf{H}$; a, b, c, d, e sont des coefficients thermodynamiques ; d et e sont proportionnels, le premier au module d'élasticité, le second à la constante de magnétostriction (en volume). Les valeurs à l'équilibre de J et σ sont obtenues en écrivant que le potentiel Φ est minimum $\partial\Phi/\partial J = \partial\Phi/\partial\sigma = 0$. Belov et autres [4] ont étudié les courbes d'aimantation au voisinage du point de Curie dans les métaux, les alliages Ni-Cu ; Ni-Fe ; Fe-Pt ; Ni-Mn, les ferrites (simples et composés), les ferrites-chromites de lithium ayant un point de compensation, ainsi que dans les sulfures (pyrrothine). L'équation thermodynamique

$$\alpha J + \beta J^3 = H \quad (2)$$

($\alpha = 2a + e\sigma$, $\beta = 4b$) décrit convenablement dans tous les cas l'allure des courbes de vraie aimantation (paraprocessus) au voisinage de θ_f, ainsi que l'influence des forces élastiques sur ces courbes. La variation des constantes thermodynamiques α et β en fonction de la température est déterminée expérimentalement. Ceci permet d'obtenir pour les substances étudiées, la variation en fonction de la température de l'aimantation spontanée ($J_{H=0} = J_s = -\alpha/\beta$) au voisinage immédiat du point de Curie. La comparaison des courbes $J_s(T)$ déterminées thermodynamiquement et par d'autres méthodes (méthode de Weiss par exemple) permet d'estimer la « queue » de J_s pour $T > \theta_f$ dans les alliages et les ferrites, celle-ci est due aux concentrations non-uniformes des composantes et aux défauts du réseau cristallin. L'existence de la « queue » ne permet pas de mettre en évidence dans les matériaux réels, le rôle de l'ordre magnétique à courte distance pour $T \geqslant \theta_f$. Dans les ferrites et les alliages on a étudié l'influence des traitements thermiques sur le coefficient ξ dans la formule :

$$J_s = \xi(\theta_f - T). \quad (3)$$

L'expérience a montré que la grandeur $\xi = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{T=\theta_f} \Big/ \beta$ dépend fortement du traitement thermique. Cependant, après un recuit prolongé elle prend une valeur constante, caractéristique de la substance. La comparaison des grandeurs ξ pour différents corps, a montré que conformément aux conclusions de l'auteur et Vlasov, dans la théorie du modèle d'interaction d'échange (s-d) [5] (théorie selon laquelle $\xi = 3\,(\theta_f/\theta_{dd})^2$, où θ_{dd} est l'énergie de l'échange (d-d)), $\xi > 3$ pour les métaux et la majorité des alliages (pour les ferrites $\xi < 3$). Des mesures magnétiques ont permis de déterminer des « sauts » de capacité calorique $\Delta C = (\alpha^2/\beta)\,\theta_f$ pour différents corps ferromagnétiques. Les résultats des calculs concordent bien avec les valeurs obtenues expérimentalement.

La théorie développée permet de déterminer les variations de J_s sous l'action de forces élastiques (effet ΔJ_s) : de l'équation (2) pour $H = 0$ on tire :

$$\Delta J_s = (J_s)_{\sigma\neq 0} - (J_s)_{\sigma=0} = -\frac{2e\,\sigma}{\beta\left\{(J_s)_{\sigma\neq 0} + (J_s)_{\sigma=0}\right\}}. \quad (4)$$

D'après [3] la formule (4) doit admettre un maximum, pour $T = \theta_f$, ce qui a été trouvé expérimentalement. On a également calculé le déplacement du point de Curie sous l'influence de forces élastiques, d'après les données magnétiques et les données de la magnétostriction, à l'aide de la formule

$$d\theta_f/d\sigma = -2e \Big/ \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_{T=\theta_f}.$$

On a étudié la méthode de détermination de la déformation spontanée λ_s du réseau cristallin lors de la transformation ferromagnétique. La condition $\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma} = 0$ (pour $H = 0$) nous donne $\lambda_s = \frac{1}{3}\,eJ_s^2$. L'expérience confirme pleinement cette relation. Il est possible d'étudier thermodynamiquement l'anomalie du coefficient de dilatation

$$\gamma = \gamma_{J_s=0} + d\lambda_s/dT.$$

2. — On sait que l'hématite α-Fe_2O_3 ainsi que NiF_2, $MnCO_3$, $CoCO_3$ ont un ferromagnétisme très faible. La grandeur J_s constitue la 10^{-2} à 10^{-5}-ième partie du moment magnétique maximum possible, que l'on peut déterminer en faisant la somme des moments atomiques des ions magnétiquement actifs de ces composés. Ce faible ferromagnétisme est toujours étroitement lié à l'état antiferromagnétique de la substance. Au début on a essayé [6], [8] d'expliquer ce phénomène par l'existence d'impuretés ferromagnétiques, l'altération (irrégularités) de la maille cristalline, ou enfin, par une structure en domaines de l'état antiferromagnétique de ces substances [6].

Cependant en 1951, encore à la Conférence de Grenoble, Chevallier [7] a émis l'hypothèse que cet effet dans α-Fe_2O_3 était dû à la nature même de ce composé et non pas à l'existence d'un désé-

quilibre. Les physiciens russes Borovik-Romanov et Orlova [8] sont arrivés à la même conclusion, ce sont eux qui ont découvert et étudié ce phénomène dans les échantillons polycristallins des carbonates antiferromagnétiques $MnCO_3$ et $CoCO_3$. La démonstration théorique rigoureuse de cette hypothèse a été donnée dans le travail de Dzjalošinskij [9] qui a montré que le faible ferromagnétisme des substances antiferromagnétiques est la conséquence immédiate de la thermodynamique et qu'il est pleinement explicable dans le cadre de la théorie des changements de phase de deuxième ordre par leur symétrie magnétique. Landau et Lifšhic [1*b*], [3] ont été les premiers à montrer, que lors de l'étude des propriétés magnétiques des cristaux il faut connaître non seulement la symétrie de répartition des atomes (charges) mais encore la symétrie de la densité de courant $\mathbf{j}(x, y, z)$. Celle-ci peut être considérée (avec une précision allant jusqu'à l'ordre de grandeur des propriétés magnétiques des électrons de conduction) comme étant la symétrie de disposition et d'orientation des moments magnétiques des atomes isolés (ions) dans le cristal, $\mathbf{s}(x, y, z)$. Du fait que le remplacement du signe du facteur temps par le signe opposé change le signe du courant $\mathbf{j}$ et du moment $\mathbf{s}$ on déduit un nouvel élément de symétrie R qui change tous les courants et tous les moments en leur opposé $R\mathbf{s} = -\mathbf{s}$. Si le cristal possède l'élément R en soi il est paramagnétique car dans ce cas $\mathbf{s}(xyz) = -\mathbf{s}(xyz) \equiv 0$. Un moment différent de zéro peut être cependant invariant dans une combinaison d'opérations R, par exemple avec les opérations de rotation et de réflexion. De cette façon, si l'on connaît la symétrie de la répartition antiferromagnétique des spins, pour laquelle $\Sigma_i \mathbf{s}_i = 0$ (si $H = 0$), on peut se poser la question de savoir si cette symétrie admet le ferromagnétisme ou non ? En utilisant les résultats de la diffraction des neutrons pour une structure antiferromagnétique comme α-Fe_2O_3 et Cr_2O_3 Dzjalošinskij [9] a montré que le ferromagnétisme est impossible pour α-Fe_2O_3 dans l'état I ($T < 250$ °K), quand les spins des quatre ions Fe^{+3} sont disposés selon la diagonale dans l'espace du rhomboèdre, sont égaux en grandeur, leurs signes étant reliés par la relation $\mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = -\mathbf{s}_3 = \mathbf{s}_4$, et sont parallèles à l'axe du cristal. Dans le même cas le ferromagnétisme est possible quand ces moments sont dans une surface verticale de symétrie et forment un angle petit avec le plan de base (III) (état II réalisé pour 250 °K $< T <$ 950 °K). Dans le cas du cristal isomorphe Cr_2O_3 la structure antiferromagnétique est caractérisée par la relation $\mathbf{s}_1 = -\mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_3 = -\mathbf{s}_4$. A cette structure correspond l'élément de symétrie IR (I étant l'opérateur inversion). On trouve immédiatement que le ferromagnétisme est impossible car en appliquant l'opérateur IR au vecteur du moment magnétique on trouve $\mathbf{J}_s = -\mathbf{J}_s \equiv 0$. On sait évidemment que les considérations effectuées à l'aide de la théorie des groupes ne peuvent que résoudre le problème de l'existence ou de la non existence du ferromagnétisme pour une structure donnée antiferromagnétique du cristal mais elles n'apportent aucun renseignement sur la valeur du moment magnétique. L'explication de la faiblesse de J_s dans le cas du ferromagnétisme « faible » a été obtenue par Dzjalošinskij, à l'aide de la théorie des changements de phase de deuxième ordre en utilisant des décompositions du type (1) et en tenant compte de la symétrie du cristal. Dans cette décomposition on a des termes de nature électrostatique (échange) et de nature magnétique (relativiste). Le calcul a montré que la grandeur J_s est déterminée par le rapport des coefficients des termes relativistes aux termes d'échange, sa valeur étant environ 10^{-3}-10^{-5}. Dzjalošinskij a, de plus, étudié le comportement de α-Fe_2O_3 dans un champ magnétique extérieur. Tout le calcul a été étendu au cas des carbonates et des fluorures des métaux de transition. L'importance de ces recherches réside dans leur impeccable exactitude thermodynamique.

II

Beaucoup de publications des physiciens soviétiques sont consacrées à l'étude par la mécanique quantique de la théorie du ferro et de l'antiferromagnétisme, ainsi qu'à l'étude expérimentale des propriétés à l'équilibre et des propriétés cinétiques de ces corps, qui nécessitent pour leur étude théorique la connaissance du spectre des énergies et des fonctions d'onde. Ces recherches sont effectuées dans la zone des points de transformation magnétique et dans le domaine des basses températures. Dans le premier cas l'étude théorique est effectuée à l'aide de la méthode du centre de gravité énergétique, dans le second cas par la méthode des quasiparticules. Tout d'abord nous nous intéresserons à la théorie de mécanique quantique sous ces différents aspects, ensuite nous verrons quelques conclusions et quelques résultats expérimentaux.

1. — Les propriétés physiques particulières des substances cristallisées fortement magnétiques constituées par des atomes des éléments de transition, sont liées à l'existence de couches incomplètes 3*d*, 4*f*, etc... du nuage électronique, ce qui amène la présence d'un moment magnétique (spin). Il suit des considérations physiques simples et de l'analyse des faits expérimentaux, que dans le spectre énergétique des électrons de ces substances, on a deux types de branches : les branches électron-spin (liées au rôle actif des électrons des couches incomplètes) et les branches électron-charge (dues au mouvement des électrons de conduction dans les métaux

ou aux excitons à courant ou sans courant du système des électrons extérieurs dans les semi-conducteurs). On peut distinguer les cas suivants :

a) Métaux ferromagnétiques. L'état fondamental des électrons internes possède la saturation magnétique, les excitations élémentaires sont les ferromagnons. A cause de l'interaction d'échange (*s*-*d*) on a un dédoublement des niveaux des élec-

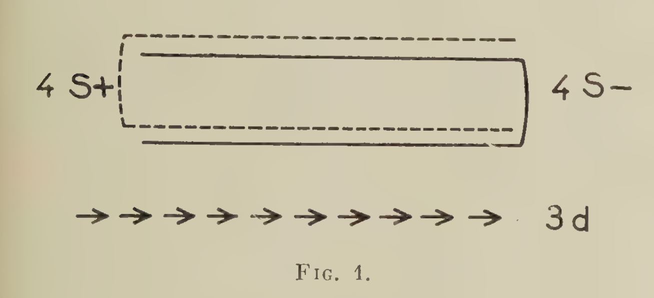


Fig. 1.

trons extérieurs (*fig.* 1) car leur énergie commence à dépendre de l'orientation de leur spin. Il y a de nouvelles possibilités pour collisions entre les électrons extérieurs et les excitations intérieures, ce qui amène des changements dans les coefficients cinétiques. Au voisinage du point du Curie, dans un « gaz » d'électrons de conduction, encore fortement dégénéré, on a un changement notable de la répartition des vitesses, ce qui explique la brusque apparition des « anomalies ferromagnétiques » au voisinage de θ_f. L'aimantation des électrons extérieurs par les électrons intérieurs peut en principe expliquer le fractionnement des moments atomiques dans les métaux ferromagnétiques [4].

b) Métaux antiferromagnétiques. Si l'on admet, qu'à l'état fondamental correspond une répartition totalement antiparallèle des spins, alors le mouvement des électrons extérieurs s'effectue dans un « alliage » de spins ordonnés, ce qui doit amener le dédoublement de la bande de conduc-

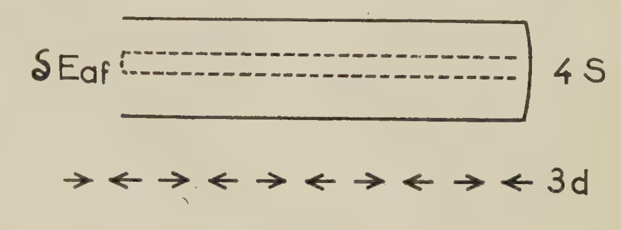


Fig. 2.

tion (*fig.* 2). Ici aussi on a une nouvelle répartition des électrons de conduction selon les vitesses au voisinage du point de Néel, et l'on doit observer des « anomalies » dans la variation des coefficients cinétiques en fonction de la température qui sont dues aux collisions entre les électrons de conduction et les antiferromagnons.

c) Semi-conducteurs ferromagnétiques. L'état fondamental des électrons intérieurs est caractérisé par une saturation magnétique complète. Les excitations sont du type ferromagnons. Les électrons extérieurs dans l'état fondamental ont la structure d'enveloppes fermées saturées en spins. Par suite de l'interaction d'échange entre les électrons intérieurs et extérieurs, la valeur de la bande d'énergie des excitations des électrons dépend de l'orientation de leur spin (*fig.* 3).

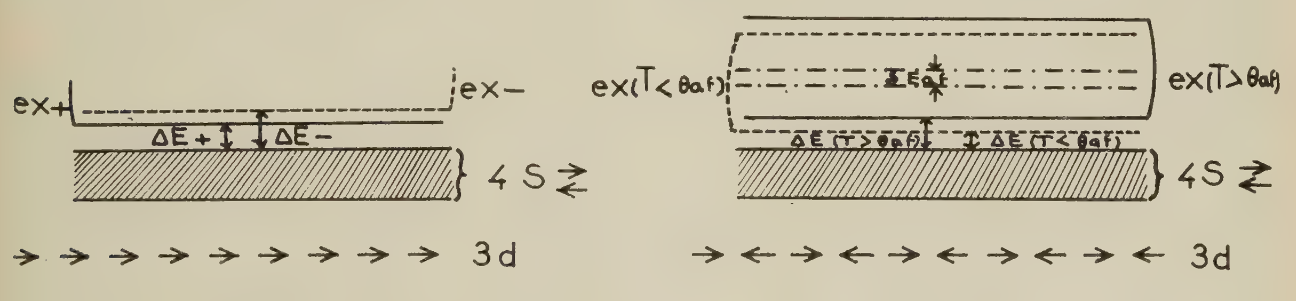


Fig. 3.

Fig. 4.

d) Semi-conducteurs antiferromagnétiques. Ici également, par suite de la distribution antiferromagnétique des spins, on doit observer deux effets : la variation de l'énergie d'activation des excitations et le dédoublement des bandes énergétiques des électrons de conduction et des excitons (*fig.* 4) et au voisinage du point de Néel on doit avoir des anomalies spécifiques.

2. — Pour l'étude quantitative du problème on doit se servir soit de la théorie phénoménologique, soit d'un quelconque modèle microscopique. Commençons par l'étude phénoménologique en nous servant aussi peu que possible des modèles. Dans cette étude nous supposerons qu'un corps magnétique, ayant une structure magnétique ordonnée, peut être considéré du point de vuemacroscopique comme un milieu compact avec une certaine classe de symétrie magnéto-cristalline [3]. Chaque point de ce milieu est caractérisé par les densités ρ_i ($\boldsymbol{r}$) (scalaires, vectorielles ou tensorielles) de grandeurs physiques déterminées (charge, moment

magnétique, impulsions, etc...). Pour trouver le spectre énergétique des excitations élémentaires d'un tel milieu, la densité de son Hamiltonien se représente sous la forme d'une décomposition selon les invariants les plus simples, constitués par les densités ρ_i en tenant compte de la classe de symétrie magnéto-cristalline. Considérons, qu'à l'état fondamental correspondent des densités constantes $\rho_i = \rho_{0i}$: on peut alors développer l'Hamiltonien en série selon les puissances des petites déviations $|\Delta\rho_i| = |\rho_i - \rho_{0i}|$ par rapport à ces valeurs d'équilibre. On peut alors mettre en évidence les fluctuations des différentes densités et déterminer leur spectre énergétique soit en résolvant le problème par le procédé pseudo-classique, soit par la méthode de seconde quantification. Dans les deux cas on linéarise l'Hamiltonien (à la condition que l'excitation soit petite : $|\Delta\sigma_i|/|\sigma_{0i}| \ll 1$) en mettant en évidence la partie principale qui donne en première approximation le spectre énergétique du système sous la forme de la somme des énergies des quasi-particules. La partie non linéaire que l'on ajoute correspond aux collisions entre ces quasi-particules. Il est évident que cette méthode n'est valable que si les mouvements réels du système autour des valeurs d'équilibre sont petits et si les longueurs d'ondes et des mouvements sont grandes par rapport aux distances interatomiques. Comme exemple, citons l'Hamiltonien pour la branche ferromagnétique du spectre, utilisé pour la première fois par Herring et Kittel [10] et généralisé par les physiciens soviétiques Turov, Irkhin, Savrov [11] à [14] et Akhiezer, Kaganov et al. [15] à [18]. La partie de cet Hamiltonien qui dépend de l'aimantation $\mathbf{J}(\boldsymbol{r})$ prend la forme [11] du développement :

$$\mathcal{H}_{\mathrm{M}} = \int A_{\alpha\beta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\, J_\alpha(\mathbf{r}')\, J_\beta(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}\,.\mathrm{d}\mathbf{r}' + \int A'_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\, J_\alpha(\mathbf{r}')\, J_\beta(\mathbf{r}')\, J_\gamma(\mathbf{r})\, J_\delta(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}\,.\mathrm{d}\mathbf{r}' + \dots \tag{2.1}$$

Ici $A_{\alpha\beta}$, $A'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont des tenseurs phénoménologiques, $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z$; on suppose la sommation par rapport à deux indices identiques. Dans le cas le plus général, on a dans le milieu deux types d'interaction : à faible distance (interactions d'échange) et à grande distance (« pseudo-coulombiennes »). Dans le premier cas les tenseurs A et A' décroissent très vite en fonction de la distance $|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}| = \Delta r$ et l'on peut développer $\mathbf{J}(\boldsymbol{r})$ en série selon les puissances de Δr en se limitant aux premiers termes. On peut alors mettre (2.1) sous la forme (aux termes quadratiques près) :

$$\mathcal{H}_{\mathrm{M}}^{(\text{éch})} = \int \left[\bar{A}_{\alpha\beta}\, J_\alpha(\mathbf{r})\, J_\beta(\mathbf{r}) + \bar{A}'_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial J_\alpha}{\partial r_\gamma} \frac{\partial J_\beta}{\partial r_\delta} \right] \mathrm{d}\mathbf{r} + \dots \tag{2.2}$$

dans laquelle $\bar{A}_{\alpha\beta}$ et $\bar{A}'_{\alpha\beta\gamma\delta}$ ne dépendent plus des coordonnées. Le nombre de ces coefficients est déterminé par le type de symétrie cristalline. Ainsi la partie relative aux interactions à faible distance (2.2) peut être étudiée dans le cas le plus général sans faire aucune hypothèse sur le caractère de l'interaction. Pour les forces agissant à grande distance le développement en série selon les puissances de Δr n'est pas légitime, on doit savoir la véritable forme des fonctions $A_{\alpha\beta}$ et $A'_{\alpha\beta\gamma\delta}$, ce qui nécessite l'emploi de modèles.

On peut supposer que la partie de (2.1) agissant à grande distance se présente comme un développement selon les interactions magnétiques multipolaires. Avec l'approximation dipolaire on a :

$$\mathcal{H}_{\mathrm{M}}^{(\text{magn})} = -\frac{1}{2} \int \mathbf{J}(\mathbf{r})\,.\,\mathbf{H}_{\mathrm{M}}(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{2.3}$$

Ici $\mathbf{H}_{\mathrm{M}}$ est le champ magnétique agissant sur le moment $\mathbf{J}(\boldsymbol{r})\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ du côté de tous les autres éléments du volume et déterminé par l'expression :

$$\mathbf{H}_{\mathrm{M}} = \nabla \left[\int \frac{\operatorname{div} \mathbf{J}(\mathbf{r}')\, \mathrm{d}\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} - \oint \frac{\{\mathbf{J}(\mathbf{r})\,.\,\mathbf{n}\}\, \mathrm{dS}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right]. \tag{2.4}$$

La première intégration est faite dans tout le volume de l'échantillon, la deuxième est faite sur la surface extérieure. S'il existe un champ extérieur $\mathbf{H}_0$, l'Hamiltonien sera d'après (2.2) et (2.3)

$$\mathcal{H}_{\mathrm{M}} = \mathcal{H}_{\mathrm{M}}^{(\text{éch})} + \mathcal{H}_{\mathrm{M}}^{(\text{magn})} - \int \mathbf{J}(\mathbf{r})\,.\,\mathbf{H}_0(\mathbf{r})\, \mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{2.5}$$

En remplaçant les vecteurs classiques $\mathbf{J}(\boldsymbol{r})$ par des opérateurs qui doivent vérifier les relations de commutation :

$$J_y(\mathbf{r})\, J_x(\mathbf{r}') - J_x(\mathbf{r}')\, J_y(\mathbf{r}) = i\mu\, J_z(\mathbf{r})\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{ etc...} \tag{2.6}$$

($\mu = g\beta$, g étant le facteur de Landé et μ le magnéton de Bohr) on peut aborder la résolution du problème par la mécanique quantique.

Ce schéma peut être généralisé au cas des milieux ayant plusieurs sous-réseaux magnétiques avec des aimantations $\mathbf{J}_j(\boldsymbol{r})$ différentes. Dans le cas d'un corps antiferromagnétique, dans l'état fondamental, avec une répartition uniforme de densité $\mathbf{J}_{j0}$ on a : $\sum_j \mathbf{J}_{j0} = 0$ (si $H_0 = 0$). Dans le cas des corps ferrimagnétiques l'état fondamental correspondant à l'équation $\sum_j \mathbf{J}_{j0} \neq 0$. (Dans une telle étude on n'a pas les difficultés que l'on rencontre d'habitude dans les calculs sur des modèles lors du choix de l'état fondamental). Grâce à cette étude phénoménologique on a pu étudier plusieurs problèmes concrets de la théorie. Par exemple, Turov et Irkhin [12] ont étudié, dans le cas d'un cristal ferromagnétique uniaxial la relation entre l'aimantation J, le champ H et la température T lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe de facile aimantation. Même dans ce cas, qui semblait être un cas

banal on a pu obtenir un nouveau résultat intéressant :

$$(a)\quad J_{\perp}(T, H) = J_0 \frac{H}{H_A}\left[1 + 0{,}06 \frac{\mu}{J_0}\left(\frac{kT}{A}\right)^{3/2}\right], \quad H \leqslant H_A^T,$$

$$(b)\quad J_{\perp}(T, H) = J_0\left[1 - 0{,}06 \frac{\mu}{J_0}\left(\frac{kT}{A}\right)^{3/2}\right], H \geqslant H_A^T, \quad (2.7)$$

$$H_A^T = H_A\left[1 - 0{,}12 \frac{\mu}{J_0}\left(\frac{kT}{A}\right)^{3/2}\right].$$

Ici J_0 est la saturation absolue du corps ferromagnétique, H_A le champ effectif d'anisotropie magnétique et $A \sim k\theta_f$ l'intégrale d'échange.

La valeur du champ effectif d'anisotropie H_A^T distingue les cas (a) et (b) dans (2.7) et dépend de T. Ceci donne une variation en fonction de la température de la position d'équilibre de l'axe de quantification du vecteur J, liée à la variation avec la température T de la constante d'anisotropie.

Le cas de l'antiferromagnétisme dans un cristal uniaxial ayant deux sous-réseaux a été étudié phénoménologiquement par Turov et Irkhin [12] ainsi que par Kaganov et Tsukernik [15]. L'Hamiltonien de l'état fondamental est dans ce cas [12] :

$$\mathcal{H}_0 = \text{const} + 2A(\eta_1 \eta_2 + \zeta_1 \zeta_2) J_0^2 + 2B_1 \zeta_1 \zeta_2 J_0^2 \quad (2.8)$$
$$+ B(\zeta_1^2 + \zeta_2^2) J_0^2 - (\eta_2 + \eta_2) J_0 H_y - (\zeta_1 + \zeta_2) J_0 H_z$$

Ici A est l'intégrale d'échange ; B et B_1 sont les constantes d'anisotropie magnétique à l'intérieur et entre les sous-réseaux, $\eta_j = \sin \theta_j$ et $\zeta_j = \cos \theta_j$, θ_j étant l'angle entre $\mathbf{J}_{0j}$ et l'axe OZ qui coïncide avec l'axe d'antiferromagnétisme naturel quand $H = 0$. Si $H \neq 0$ cette direction est trouvée avec la condition : $\Delta || \mathbf{J}_a - \mathbf{J}_{0z}$. La condition d'existence d'antiferromagnétisme est $A > 0$ et $B_1 - B > 0$. Dans la théorie on emploie trois champs caractéristiques : $H_{||} = 2J_0\sqrt{(B_1 - B)(2A + B_1 - B)}$; $H_{\perp} = H_{||}\dfrac{2A + B_1 + B}{2A + B_1 - B}$; $H_e = 2J_0(2A + B_1 + B)$

Il convient de distinguer les cas : $H \parallel$ OZ et $H \perp$ OZ et $B \gtrless 0$.

I′. $H \parallel$ OZ, $B > 0$ c'est-à-dire $H_{\perp} > H_{||}$) ($T = 0$).

a) $\quad 0 < H < H_{||}$; $\quad \zeta_1 = -\zeta_2 = 1$,

$$J_z = 0, \qquad \chi = \frac{\partial J_z}{\partial H} = 0.$$

Cet état sera appelé (Z, $||$) le premier indice indique la direction de $\mathbf{H}$, le deuxième la disposition relative de $\mathbf{H}$ et $\mathbf{\Delta}$.

b) $\quad H_{||} < H < H_{\perp}$; $\quad \sin^2 \varphi = \dfrac{H - H_{||}}{H_{\perp} - H_{||}}$;

$$\sin^2 \varphi = \sin^2 \psi \frac{H_{\perp}^2}{H_e^2}$$

ψ étant l'angle entre $\mathbf{\Delta}$ et OZ ; φ étant l'angle de déviation de l'axe de quantification $\mathbf{J}_{0j}$ par rapport à $\mathbf{\Delta}$. Dans ce cas (Z, ψ) :

$$J_z = 2J_0 \frac{(H - H_{||})}{(H_{\perp} - H_{||})} \frac{H_{\perp}}{H_e}, \quad \chi = \frac{2J_0 H_{\perp}}{(H_{\perp} - H_{||}) H_e} = \frac{1}{2B}$$

c) $\quad H_{\perp} \leqslant H \leqslant H_e$; $\quad \zeta_1 = \zeta_2 = H/H_e$;

$$\eta_1 = -\eta_2 = \sqrt{1 - \zeta_{1,2}^2}$$

cet état est (Z, $\perp$) car $\mathbf{\Delta} \perp \mathbf{H}$ $J_z = 2J_0 H/H_e$

$$\chi = \frac{2J_0}{H_e} = \frac{1}{2A + B_1 + B}$$

d) $\quad H \geqslant H_e \quad \zeta_1 = \zeta_2 = 1 \quad \eta_1 = \eta_2 = 0 \quad J_z = 2J_0$ saturation selon OZ.

I″. $H \parallel$ OZ $\quad B < 0$ c'est-à-dire $H_{\perp} < H_{||}$.

Pour les états thermodynamiquement équilibrés on a :

a) pour $0 \leqslant H \leqslant H_0 = \sqrt{H_{||} H_{\perp}}$ on a l'état (Z, $||$) ;

b) pour $H_0 \leqslant H \leqslant H_e$ on a l'état (Z, $\perp$) ;

c) pour $H \geqslant H_e$ on a l'état de saturation selon l'axe OZ.

De cette façon, pour un champ magnétique critique H_0 on a une variation par sauts J_z et la direction $\mathbf{\Delta}$. Si l'on tient compte des positions métastables trouvées par Néel [19], pour H croissant, le phénomène apparaît pour $H_{||} > H_0$ et pour H diminuant $H_{\perp} < H_0$, c'est donc dire qu'il y a hystérésis. Le phénomène a lieu dans une bande de valeurs des champs $(H_{||} - H_{\perp})$ relativement étroite car $|H_{||} - H_{\perp}|/H_{\perp} \sim \dfrac{B}{A} \ll 1$. Donc le fait que l'on n'ait pas observé d'hystérésis jusqu'à présent peut être expliqué soit parce que l'intervalle est trop petit (pour $B < 0$) soit parce que dans les corps étudiés $B \geqslant 0$.

II. $H \perp$ OZ. Dans ce cas, le système se comporte uniformément quel que soit le signe de B.

a) $0 \leqslant H < H'_e = 2J_0(2A + B_1 - B)$, ($T = 0$)

$$\eta_1 = \eta_2 = H/H'_e,$$

$$\zeta_1 = -\zeta_2 = \sqrt{1 - \eta_{1,2}^2} \text{ c.-à-d. l'état } (y, \perp)$$

$$J_y = J_{1y} + J_{2y} = 2J_0 H/H'_e,$$

$$\chi = 2J_0/H'_e = \frac{1}{2A + B_1 - B}.$$

b) $H \geqslant H'_e \quad \eta_1 = \eta'_2 = 1 \quad \zeta_1 = \zeta_2 = 0$, $J_y = 2J_0$, avec saturation suivant OY.

En plus de cela on a calculé [12] les énergies des antiferromagnons pour les états (Z, $||$), (Z, $\perp$) et (Y, $\perp$). Si l'on tient compte de la petitesse du domaine de transition des champs entre les états (Z, $||$) et (Z, $\perp$), on peut considérer pour la plupart des cas, que ces états sont tout simplement réunis quand $H = H_0 \approx 2J_0[2A(B_1 - B)]^{1/2}$, c'est-à-dire quand nous mettons $H_{||} = H_{\perp} = H_0$. Alors, pour les champs $H \ll H_e$, nous pouvons donner l'appro-

ximation suivante pour le spectre énergétique des ondes de spin (si nous négligeons l'énergie d'anisotropie magnétique par rapport à l'énergie d'échange) :

$(Z, \parallel)$ — $H \parallel OZ$, $H < H_0$:

$$\varepsilon^{(1,2)}(\varkappa) = [(\mu H_0)^2 + I^2 \varkappa^2]^{1/2} \pm \mu H$$

$(Z, \perp)$ — $H \parallel OZ$, $H \geq H_0$:

$$\varepsilon^{(1)}(\varkappa) = I\varkappa, \quad \varepsilon^{(2)}(\varkappa) = [\mu^2(H^2 - H_0) + I^2 \varkappa^2]^{1/2}$$

$(Y, \perp)$ — $H \perp OZ$

$$\varepsilon^{(1)}(\varkappa) = [(\mu H_0) + I^2 \varkappa^2]^{1/2}$$

$$\varepsilon^{(2)}(\varkappa) = [\mu^2(H^2 - H_0^2) + I^2 \varkappa^2]^{1/2}.$$

Ici I est la constante de l'interaction d'échange, $\varkappa$ la quasi-impulsion des antiferromagnons. Pour $\varkappa = 0$, les formules suivantes ont été obtenues pour les fréquences de la résonance antiferromagnétique sont (la précision est égale aux termes dipolaires) :

$$(Z, \parallel) \quad \hbar\,\omega_{1,2} = \mu(H_{\parallel} \pm H) \tag{2.9'}$$

$$(Z, \perp) \quad \hbar\,\omega_1 = 0, \; \hbar\,\omega_2 = 2\mu\, J_0 \left[A(B_1 - B)\left(\frac{H^2}{H_{\perp}^2} - 1\right)\right]^{1/2} \tag{2.9''}$$

$$(Y, \perp) \quad \hbar\,\omega_1 = \mu\, H_{\parallel}\left(1 - \frac{H^2}{H_c'^2}\right)^{1/2},$$

$$\hbar\,\omega_2 = \mu\left(H_{\parallel}^2 + H^2\frac{H_{\perp}}{H_{\parallel}}\right)^{1/2}. \tag{2.9'''}$$

Les expériences s'accordent bien avec ces formules mais malheureusement les mesures n'ont été faites que pour des champs $H < H_{\parallel}$; pour vérifier (2.9″) il faudrait étudier le cas $H > H_{\parallel}$. A l'aide de la formule (2.9) Kaganov et Tsukernik [16] ainsi que Turov [13] ont obtenu la variation en fonction de la température de la susceptibilité et de la capacité calorique. En même temps ils ont aussi indiqué l'anisotropie de ces quantités. Dans les travaux de Kaganov et Tsukernik [16] on a calculé les temps de relaxation dans un diëlectrique ferromagnétique et ces temps dépendent des chocs entre ferromagnons. Les résultats concordent avec les travaux antérieurs de Akhiezer [20] mais pour les obtenir on n'a pas fait d'hypothèse sur l'aimantation nominale dans l'état fondamental. Une question intéressante est l'interaction des vibrations de spins avec les vibrations élastiques. Si dans l'Hamiltonien (2.1) on tient compte des termes d'énergie élastique et de magnétostriction, on a, comme Turov et Irkhin [14] l'ont montré les premiers pour une valeur quelconque de l'interaction magnéto-élastique, un « enchevêtrement » des branches acoustiques et de spin de l'ensemble des vibrations du milieu magnéto-élastique. Akhiezer et al. [17] ont développé la théorie phénoménologique des ondes magnétoacoustiques dans les corps ferromagnétiques. On a montré que la vitesse du son dans un corps ferromagnétique dépend de l'aimantation et du champ extérieur. L'interaction entre les ondes magnétiques et élastiques crée une absorption supplémentaire du son dans un corps ferromagnétique, absorption qui dépend de la conductivité électrique et de la relaxation de l'aimantation J. Ce mécanisme d'absorption du son ne doit pas être confondu avec un autre, également caractéristique des corps ferromagnétiques et qui est dû à ce que le champ sonore extérieur fait dévier la fonction de répartition des ondes de spin de sa position d'équilibre. La liaison entre les ondes magnétiques et élastiques permet d'exciter celles-là à l'aide du son, cette excitation sera surtout intéressante lors de la correspondance des fréquences et des vecteurs d'onde des ondes magnétiques et sonores (résonance).

3. L'étude phénoménologique exposée plus haut peut être généralisée au cas où l'on considère en même temps que le système des spins, les branches du spectre correspondant aux électrons de conduction (dans les métaux) ou aux excitons de types divers (dans les semi-conducteurs). Dans ce cas la formule (2.1) devient :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{sd} = \int A_{\alpha\beta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\, J_\alpha(\mathbf{r}')\, J_\beta(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' &- \frac{1}{2}\int \mathbf{J}(\mathbf{r})\, \mathbf{H}_\mathbf{M}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \\ + \int A'_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\, J_\alpha(\mathbf{r}')\, J_\beta(\mathbf{r}')\, J_\gamma(\mathbf{r})\, J_\delta(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \\ + \int B_{\alpha\beta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \mathbf{r}'' - \mathbf{r})\, J_\alpha(\mathbf{r})\, M_\beta(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'\, d\mathbf{r}'' \\ + \int C_{\alpha\beta}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\, J_\alpha(\mathbf{r}')\, P_\beta(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \\ - \int \mathbf{M}(\mathbf{r}, \mathbf{r})\, \mathbf{H}_\mathbf{M}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} - \frac{e}{m^* c}\int \mathbf{A}_\mathbf{M}(\mathbf{r}) . \mathbf{P}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}.\end{aligned} \tag{2.10}$$

Ici $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ est la densité du moment magnétique ; $\mathbf{M}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la densité du moment, tenant compte des processus de transport dans le système des spins. $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ est la densité de l'impulsion. $\mathbf{H}_\mathbf{M}(\mathbf{r})$ et $\mathbf{A}_\mathbf{M}(\mathbf{r})$ sont relativement l'intensité et le potentiel vectoriel du champ magnétique, créé par l'aimantation et les courants, dans le corps. $A_{\alpha\beta}$, $A'_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $B_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta}$ sont les fonctions de corrélation macroscopiques (leur forme véritable n'est pas nécessaire pour obtenir des résultats qualitatifs relatifs aux interactions à faible distance), toutes les actions à grande distance sont contenues dans le champ $\mathbf{H}_\mathbf{M}$, $\mathbf{A}_\mathbf{M}$. Le calcul montre qu'avec (2.10) on peut obtenir toutes les conclusions données par la théorie du modèle d'échange (*s-d*) dont l'idée fut proposée en 1935 par Subin [21] et dont les résultats fondamentaux sont exposés dans les travaux [22], [27] ainsi que dans la communication de l'auteur à la conférence du magnétisme à Moscou en 1956 [28]. Nous n'exposerons ici que les résultats les plus intéressants obtenus à l'aide de cette théorie.

A. — **Processus de relaxation aux basses températures.**

a) TEMPS DE RELAXATION ET LARGEUR DE RAIE DE LA RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE.

Un métal ferromagnétique (pour $T \ll \theta_f$) est un ensemble de trois systèmes de quasi-particules : les ferromagnons, les phonons et les électrons de conduction. Si le système de spins est déplacé de son équilibre, alors, du fait qu'il y a des collisions entre les quasi-particules, il reviendra à l'équilibre. Pour un corps ferromagnétique le temps total de relaxation est τ, avec $\frac{1}{\tau} = \sum_i \overline{w^{(i)}}$, où $\overline{w^{(i)}}$ est la fréquence moyenne de relaxation du i-ième type. Les relaxations spin-spin ($w_{s.s.}$) et spin-réseau ($w_{s.r.}$) ont été calculées par Akhiezer [20], Kaganov et Tsukernik [16] dans le cas d'un diélectrique ferromagnétique. Le modèle d'échange (s-d) permet [23] de calculer la relaxation spin-électron $\overline{w_{s.e.}}$. Turov [29] a calculé $\overline{w_{s.e.}^{(i)}}$ pour les processus dans lesquels le moment magnétique change, $|\Delta m| = 0,1,2$. Il a montré que dans l'intervalle des températures $\frac{2\beta}{K} H' \ll T \ll \theta_f$, $\left(H' \approx \frac{\beta^2}{a^3}, a \approx 10^{-8}\ \text{cm}\right)$ on a $\overline{w_{s.e.}^{(2)}} \ll \overline{w_{s.e.}^{(0)}}, \overline{w_{s.e.}^{(1)}}$ et par suite, la principale influence est due aux collisions du type $\Delta m = 0$ (échange (s-d)) et $m = 1$ (interaction spin-orbite). L'estimation donne $\tau_{s.e.} \approx 10^{-9}\sqrt{T}$, ce qui est inférieur de plusieurs ordres à $\tau_{s.r.}$ d'après [20] et pour n'importe quelle relation en fonction de T. On peut donc s'attendre à ce que les métaux et les diélectriques ferromagnétiques se conduisent différemment quand on a la relaxation spin-réseau. Comme l'ont fait remarquer l'auteur et Turov [29], [30] le mécanisme de relaxation étudié peut être l'une des causes de l'élargissement des raies d'absorption ferromagnétique de résonance dans les métaux, caractérisée par une grande largeur de raie (de l'ordre de 10^9-10^{10} s^{-1}) et par son allure pratiquement indépendante de la température.

b) FACTEUR *g* DANS LE CAS DE LA RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE DANS LES MÉTAUX. — Comme l'a montré Turov [31], [32] l'échange (s-d) crée un champ effectif H_i. S'il existe un champ extérieur H_0, H_i est égal à [32] :

$$H_i = \frac{b}{c} H_0 + \frac{b^2}{c\,\beta} M = H_{i1} + H_{i2}. \qquad (2.11)$$

Ici b est le paramètre de l'échange (s-d), $M = J_s/\beta N$, $C = \frac{2\varepsilon_0}{3\nu}$, $N \approx 10^{23}$, ε_0 étant l'énergie de Fermi des électrons s pour $M = 0$ et ν leur nombre par nœud. Pour des champs H_0 faibles ($bM \gg \beta H_0$) on a $H_i \sim H_{i2} = \frac{3b^2\ \nu M}{2\varepsilon_0\,\beta}$. H_i dépend essentiellement de l'aimantation M et donc aussi de T. Au voisinage de θ_f ($M \to 0$), H_{i2} disparaît en même temps que la correction de g $\left(\Delta g_2 = \frac{b^2 M}{c\beta H_0}\right)$ qui dépend du champ à la résonance, il ne reste que la correction $\Delta g_1 = b/c$ qui ne dépend pas de H_0. Il suit des valeurs observées $\Delta g = (g - 2) - (2 - g')$ (g est le facteur de décomposition spectroscopique, g' est le rapport magnétomécanique) que $H_i \sim (1\text{-}5)10^2$ Oe. Ceci est en concordance avec la supposition [22], [23] d'après laquelle l'échange (s-d) est petit par rapport à ε_0 et à l'échange (d-d). La disparition de H_{i2} pour θ_f est en accord avec le travail [33] dans lequel on a trouvé un saut de g dans le nickel pour θ_f. On doit remarquer que le champ effectif trouvé par Kittel et Mitchell [34] ne dépend pas de M et donne une autre relation en fonction de la densité des électrons s.

c) CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES MÉTAUX FERRO ET ANTIFERROMAGNÉTIQUES. — Les collisions des électrons s avec les ferromagnons et les antiferromagnons définissent une résistivité spécifique supplémentaire. L'idée de l'existence de cet effet est due à Šubin et à l'auteur [21], [35], [36], des calculs plus détaillés furent effectués par Rezanov [37], Turov [38], l'auteur et Berdyšev [39]. Il a été montré [38] que la résistivité supplémentaire dans un métal ferromagnétique varie en fonction de la température selon la loi :

$$\rho_{fm} \sim C_1 T + C_2 T^2 \qquad (2.12)$$

où le membre en T est déterminé par les chocs du type $|\Delta m| = 1$ et le membre en T^2 par les chocs du type $|\Delta m| = 0$. On a un terme en T^3 [36] déterminé par les chocs $|\Delta m| = 1$, mais il est lié à l'interaction spin-spin (s-d). Le membre en T^2 « interfère » avec la résistivité ($\sim T^2$ elle aussi [40]) qui est due aux chocs entre les électrons s. Le membre en T est caractéristique des chocs avec les ferromagnons. Sudovcov et Semenenko [41] ont trouvé expérimentalement que dans le fer et le nickel, à des températures comprises entre 1,23 °K et 4,2 °K, on a une singularité dans la relation donnant la résistivité en fonction de la température, qui se manifeste par l'existence d'un terme linéaire, ce qui est en accord avec (2.12). Turov [42] a essayé avec la méthode phénoménologique d'obtenir une valeur approchée du coefficient C dans (2.12), sa méthode consistait à essayer de résoudre l'équation cinétique en la ramenant à l'équation de diffusion des points de phase sur la surface de Fermi ; cette méthode proposée par Landau [43] a été développée par l'auteur [36] et Toda [44]. Les valeurs approchées obtenues ont été de deux ordres de grandeur inférieures à celles déduites des expériences [41]. Pour les métaux antiferromagnétiques

le calcul de la résistivité a été effectué [39] seulement pour les processus du type $\Delta m = 0$. (échange (s-d)) on a obtenu $\rho_{afm} \sim C_1' T^2 + C_2' T^4$. La comparaison avec l'expérience est impossible par manque de valeurs expérimentales.

B) Anomalies des propriétés magnétiques et physiques des métaux et des semi-conducteurs ferro et antiferromagnétiques au voisinage des points de Curie et Néel. *a)* MÉTAUX FERROMAGNÉTIQUES. En utilisant la méthode du centre de gravité des énergies [45], on a pu montrer que la susceptibilité des métaux ferromagnétiques par suite de l'échange (s-d) n'obéit pas à la loi de Curie-Weiss mais a une allure plus compliquée : $\chi = \chi_1 + \chi_2$, où $\chi_2 = C/(T - \theta_f)$. χ_1 ne dépendant pratiquement pas de T. Sans échange (s-d) $\chi_0^{(1)}$ est égal à la susceptibilité paramagnétique du type de Pauli et à celle de Curie-Weiss. Dans ce cas la constante $C^{(0)}$ est déterminée par les valeurs des moments magnétiques d'atomes isolés et $\theta_f^{(0)}$ est déterminée par l'échange (d-d). L'existence de l'échange (s-d) modifie les valeurs des grandeurs χ_1, θ_f et C en les rendant fonction des paramètres d'échange (s-d). Ceci est l'une des raisons possibles de la différence des moments atomiques ferromagnétiques et antiferromagnétiques calculés expérimentalement. Les résultats de la théorie sont confirmés par l'étude de Néel qui a montré que dans les alliages χ_1 est différent de zéro et par les expériences de Volkov et Čečernikov [46].

La masse effective, le potentiel chimique et le temps de relaxation des électrons s dépendent de T (par l'intermédiaire de l'aimantation J_s) ; au voisinage de θ_f on peut donc avoir des singularités brutales de la résistivité. Cet effet a été prédit par Subin [21] et calculé pour la première fois par l'auteur [22]. Le calcul plus exact effectué par Rodionov et Šavrov [47] en tenant compte de l'interaction magnétique lors du calcul de l'énergie des électrons « aimantés » (Turov [21]) a permis de calculer l'anisotropie de la singularité de conductivité σ d'un métal ferromagnétique. Ainsi pour la mesure relative de σ en mesurant selon $\mathbf{J}_s$ et perpendiculairement on a :

$$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}\right)_{//} = 2\,\frac{\sigma_1}{\sigma_0} + \frac{\sigma_2}{\sigma_0} \qquad \left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}\right)_{\perp} = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} + \frac{\sigma_2'}{\sigma_0} \quad (2.13)$$

où σ_1, σ_2 et σ_2' dépendent de T, J_s^2 et des paramètres d'échange (s-d). D'après (2.13) on voit que la règle des effets pairs de Akulov [48] est violée par l'apparition des termes supplémentaires σ_2 et σ_2' qui sont liés à l'anisotropie fixe « de volume » (voir [49]). Ce comportement de σ a été expérimentalement découvert par Drožžina et Šur [50] dans du fer silicium et dans des alliages à grand champ coercitif et dans ces derniers aussi par Bates [51].

b) MÉTAUX ANTIFERROMAGNÉTIQUES. — Le calcul à l'aide de la méthode du centre de gravité des énergies, effectué par Irkhin [52] a montré que la bande d'énergie des porteurs de courant soit s'élargit, soit accuse en son milieu une grande diminution de la densité des états lors de l'apparition de la distribution antiferromagnétique. En conséquence de cette particularité du spectre on doit avoir une relation supplémentaire en fonction de la température pour la résistivité ρ des métaux antiferromagnétiques, par suite de quoi on peut avoir des singularités de ρ au voisinage de θ_{af}. Dans le cas où le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction, dans l'approximation de la masse effective, on a :

$$\rho = \rho_0 + CT + \beta\left(1 - \frac{T}{\theta_{af}}\right)T \quad \text{pour} \quad \theta_{af} \gg \theta_D$$

$$\rho = \rho_0 + C'T^5 + \beta'\left(1 - \frac{T}{\theta_{af}}\right)T^5 + \beta'' T \quad \text{pour } \theta_{af} \ll \theta_D \quad (2.14)$$

où θ_D est la température de Debye, ρ_0 est la résistivité résiduelle, les termes CT et $C'T^5$ correspondent à la résistivité par le mécanisme normal des phonons, les derniers termes de (2.14) sont liés à la variation du spectre des énergies des électrons s dans le corps antiferromagnétique. β, β' et β'' dépendent du paramètre de l'échange (s-d). De (2.14) on voit que pour de grandes valeurs de β/C, ρ peut croître si T diminue, au voisinage de θ_{af}. Dans le cas où le niveau de Fermi est au milieu de la bande de conduction, l'existence du creux (ou d'une densité plus faible) se répercutera encore plus nettement sur la résistivité qui peut alors prendre le caractère de semi-conducteur (comme cela a été prédit par Smirnov [53] pour les alliages qui peuvent s'ordonner) avec une énergie d'activation proportionnelle à la largeur de la zone interdite, c'est-à-dire au paramètre de l'échange (s-d). Expérimentalement, la singularité de ρ, prévue dans (2.14) a lieu près de θ_{af} dans α - Mn [54] ainsi que dans Dy et Er [55]. De plus, si dans MnAs l'antiferromagnétisme existe effectivement, l'anomalie que l'on observe pour ρ [56] peut être expliquée par l'apparition d'un creux d'énergie ou par une variation brusque de la densité, dans la bande de conduction au-dessous de θ_{af}.

c) SEMI-CONDUCTEURS FERROMAGNÉTIQUES. — Irkhin et Turov [26] ont effectué le calcul de la conductivité pour ce cas et ils ont obtenu :

$$\sigma = C(M) \exp\left[-\frac{\alpha_0}{2kT}\right] \operatorname{ch} \frac{\alpha_1 M}{2kT}.$$

Ici α_0, α_1 sont respectivement les énergies d'activation pour $M = 0$ et pour $M \neq 0$; $C(M)$ est un coefficient qui dépend peu de T. Si l'on suppose que $\alpha \gtrsim k\theta_f$, on a :

$$\ln \rho = \ln \left(\frac{1}{\sigma}\right) = - \ln C(M) + \frac{\alpha_0 + \alpha_1 M}{2kT}, \qquad (T \ll \theta_f) \tag{2.15}$$

$$\ln \rho = - \ln C(0) + \frac{\alpha_0}{2kT}, \qquad (T \geq \theta_f) \tag{2.16}$$

Des équations (2.15) et (2.16), on voit que lors du passage par θ_f on a une variation de la pente de la la droite $\ln \rho = f(1/T)$ dont la valeur dépend du rapport entre α_1 et $k\theta_f$: cette variation est d'autant plus grande que l'échange (s-d) est important. Dans le cas limite où $\alpha_1 \sim \alpha_0$ l'énergie d'activation peut devenir tellement petite que le semi-conducteur passe dans un état dégénéré avec une variation du type métallique de la conductivité au-dessous de θ_f.

La diminution de l'énergie d'activation pour $T < \theta_f$ a été observée par Komar et Kljušin [57] dans les ferrites de nickel, cuivre, magnésium, nickel-zinc, par Foëx [58] dans $MgFe_2O_4$. Des résultats très intéressants sont ceux de Jonker, van Santen et Folger [59] qui ont observé le passage des semi-conduceurs à l'état métallique pour $T < \theta$ sur des composés du type $[La_{1-x}Sr_x] MnO_3$.

d) SEMI-CONDUCTEURS ANTIFERROMAGNÉTIQUES. — Dans ce cas, Irkhin [60] a obtenu pour ρ la formule

$$\ln \rho = \ln C(M) + \frac{\varepsilon_0 + \frac{1}{2} DM}{kT}. \tag{2.17}$$

Ici D est une constante déterminée par l'échange (s-d). Comme dans le cas (c) nous devons avoir une diminution de l'énergie d'activation au-dessous de θ_{af}. Nous obtenons un tout autre résultat dans le cas de la conductibilité par les impuretés. Comme il est possible que les niveaux d'impureté se dédoublent pour $T < \theta_{af}$ l'énergie d'activation peut aussi bien diminuer qu'augmenter lors du passage par le point de Néel :

$$E_{act} = \varepsilon'^0 + \frac{1}{2} M \left[|D| - |D'| \frac{1 - \varphi(T)}{1 + \varphi(T)} \right]. \tag{2.18}$$

Ici D' est l'énergie d'échange (s-d) d'un électron sur le niveau d'impureté ; $\varphi(T) = \exp\left(\frac{-M|D|}{kT}\right)$ dans le cas de l'équilibre thermique. La différence caractéristique par rapport aux semi-conducteurs ferromagnétiques est que, dans les mêmes composés, en fonction des conditions d'expérience et de la qualité de l'échantillon, on peut observer aussi bien une augmentation qu'une diminution de l'énergie d'activation. On peut observer cet effet dans NiO [61] et Cr_2O_3 [62]. Les anomalies de ρ dans MnTe [63] et CrSb [64] sont intéressantes, dans ces composés on a un changement de signe du coefficient de température de ρ pour θ_{af} et une transition à la conductivité métallique au-dessous de θ_{af}. Du point de vue de la théorie exposée on a ici le passage à un état dégénéré.

III

Pour conclure notre exposé, énumérons sommairement quelques travaux intéressants des physiciens soviétiques dans la branche étudiée. Dans les travaux de Kondorskij et Pakhomov [65] Berdyšev et Izjumov [66], [67] on a effectué la généralisation de la théorie des ferro- et antiferromagnons dans le cadre du schéma de Bogoljubov-Tjablikov [68] dans le cas de plusieurs électrons d par atome. On a obtenu des branches supplémentaires dans le spectre d'excitation qui dépendent peu de la pseudo-impulsion et qui sont liées à l'échange « interne » dans les nœuds isolés.

Vlasov et Išmukhametov [69] ont montré l'existence de l'anisotropie du point de Néel en utilisant l'approximation du centre de gravité des énergies. La conséquence de cette anisotropie est le fait que θ_{af} dépend du champ magnétique, résultat des expériences [70]. On a prédit les particularités de la variation avec la température et de l'anisotropie de l'effet magnétocalorifique dans les corps antiferromagnétiques. Tjablikov et Amatuni [71] ont généralisé le schéma de Bogoljubov-Tjablikov dans le cas de l'antiferromagnétisme. Une telle généralisation fut effectuée dans le cas des ferrites par l'auteur et Seidov [72], Kondorskij et al. [73], Tjablikov et Jakovlev [74]. En particulier dans le travail [72] on donne la conclusion générale de l'échange indirect dans le cadre de la théorie relative à plusieurs électrons entre $\mathbf{J}_s$ et T pour les ferrites [73, 74].

Tjablikov [75], Tjablikov et Gusev [76] Potapkov [77] ont effectué dans le cadre de la théorie de Bogoljubov-Tjablikov le calcul des constantes de l'anisotropie magnétique considérées comme fonctions de T et H. Tjablikov et Tolmačev [78] ont donné des précisions sur la théorie des ferromagnons semblables au travail de Dyson [79].

Gusev [80] a appliqué le schéma de Bogoljubov-Tjablikov au calcul des constantes de magnétostriction. Bonč-Bruevič [81] a étudié le spectre des ferromagnons dans un cristal ayant des défauts de structure, il a montré que ces défauts jouent le rôle de « centre de désaimantation », au voisinage desquels se placent les spins orientés en sens contraire de l'aimantation.

Kondorskij et Ožegov [82]. Belov et Ped'ko [83] ont expérimentalement étudié les propriétés galvanomagnétiques des corps ferromagnétiques dans la zone de températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides. Volkenštejn Fëdorov et l'auteur [84] ont étudié l'effet Hall dans le nickel dans la zone de température de l'hélium liquide et ont trouvé une augmentation de la constante anormale de Hall à ces températures.

En outre, il y a encore beaucoup de recherches de physiciens soviétiques sur les ferrites, la résonance ferromagnétique, différentes questions sur la courbe d'aimantation technique et d'autres questions que l'auteur ne peut pas présenter dans cette communication et qui seront partiellement présentées dans les communications des autres membres de la délégation soviétique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *a*) Landau (L. D.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1937, **7**, 19. *b*) Landau (L. D.) et Lifšic (E. M.), Physique Statistique, Gostekhizdat, 1951.
[2] *a*) Vonsovskij (S. V.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz, 1947, **11**, 485. *b*) Ginzburg (V. L.), *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1947, **17**, 833.
[3] Landau (L. D.) et Lifšic (E. M.), Électrodynamique des milieux continus, Gostekhizdat, 1957.
[4] Belov (K. P.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1956, **2**, 447. Belov (K. P.) et Gorjaga (A. N.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1956, **2**, 3. Belov (K. P.) et Panina (I. K.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1956, **111**, 985.
[5] Vonsovskij (S. V.) et Vlasov (K. B.), *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1953, **25**, 327.
[6] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 64 ; *Ann. Physique*, 1949, **4**, 249. Snoek (J. L.), *Physica*, 1950, **16**, 333. Yin-Yuan-Li, *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1450.
[7] Chevalier (R.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 172.
[8] Borovik-Romanof (A. S.) et Orlova (M. P.), *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1956, **31**, 579.
[9] Dzjalošinskij (I. E.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1957, **32**, 1547.
[10] Heering (C.) et Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1950, **81**, 869.
[11] Turov (E. A.) et Šavrov (V. G.), *Trudy Inst. Fiz. Met. Ural. Fil. Akad. Nauk*, 1958, **20**, 101.
[12] Turov (E. A.) et Iirkhin (Ju. P.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1958, **22**, 1168.
[13] Turov (E. A.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1958, **34**, 1009.
[14] Turov (E. A.) et Irkhin (Ju. P.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1956, **3**, 15.
[15] Kaganov (M. I.) et Tsukernik (U. M.), *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1958, **34**, 106, 524.
[16] Kaganov (M. I.) et Tsukernik (U. M.), *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1958, **34**, 1610.
[17] Akhiezer (A. I.), Bar'jakhtar (V. G.) et Peletminskij (S. V.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1958, **35**, 228.
[18] Kaganov (M. I.) et Tsukernik (V. M.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1957, **5**, 561.
[19] Néel (L.), *Ann. Physique*, 1936, **5**, 232. Néel (L.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1957, **21**, 890.
[20] Akhiezer (A. I.), *J. Phys.*, U. S. S. S. R., 1946, **10**, 217.
[21] Subin (S. P.) et Vonsovskij (S. V.), *Sov. Fiz.*, 1935, **7**, 292.
[22] Vonsovskij (S. V.), *J. Phys.*, U. S. S. R., 1946, **10**, 468.
[23] Vonsovskij (S. V.) et Turov (E. A.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1953, **24**, 419.
[24] Turov (E. A.), *Dokl. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1954, **98**, 949 ; Vonsovskij (S. V.), Vlasov (K. B.) et Turov (E. A.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1955, **29**, 37.
[25] Vonsovskij (S. V.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1955, **19**, 447.
[26] Irkhin (Ju. P.) et Turov (E. A.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1957, **4**, 9.
[27] Vonsovskij (S. V.) et Sur (Ja. S.), Ferromagnétisme, Gostekhizdat, 1948. Vonsovskij (S. V.), Études modernes sur le magnétisme, Gostekhizdat, 1953.
[28] Vonsovskij (S. V.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1957, **21**, 854.
[29] Turov (E. A.), *Izv. Akad Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1955, **19**, 462.
[30] Turov (E. A.) et Vonsovskij (S. V.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1953, **24**, 501.
[31] Turov (E. A.), *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1953, **25**, 352.
[32] Turov (E. A.), *Fiz. Metal. Metalloved*, 1957, **4**, 183.
[33] Bagguley (D. M. S.) et Harrick (N. J.), *Proc. Phys. Soc.*, 1953, A **66**, 756.
[34] Kittel (C.) et Mitchell (A. H.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1611.
[35] Vonsovskij (S. V.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1947, **11**, 617.
[36] Vonsovskij (S. V.), *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1948, **18**, 219.
[37] Resanov (A. I.), *Dokl. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1953, **92**, 935.
[38] Turov (E. A.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz. 1955, **19**, 474.
[39] Berdysev (A. A.) et Vonsovskij (S. V.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. S. R., Ser. Fiz., 1954, **18**, 328.
[40] Landau (L. D.) et Pomeranцuk (I. Ja.), *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1937, **7**, 379.
[41] Sudovtcev (A. I.) et Semenenko (E. E.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1956, **31**, 525.
[42] Turov (E. A.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1958, **6**, 203.
[43] Landau (L. D.) et Kompaneec (A. S.), Conductivité des métaux, Kharkov, O. N. T. I., 1935.
[44] Toda (M.), *Journ. Phys. Soc. Japan*, 1953, **8**, 339.
[45] Vlasov (K. B.) et Vonsovskij (S. V.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1956, **2**, 403.
[46] Volkov (D. I.) et Cecernikov (V. I.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1957, **5**, 168.
[47] Rodionov (K. P.) et Savrov (V. G.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1957, **4**, 385.
[48] Akulov (N. S.), *Z. Physik*, 1930, **59**, 254.
[49] Vonsovskij (S. V.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1948, **18**, 143.
[50] Drozzina (V. I.) et Sur (Ja. S.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1948, **18**, 147 ; *Dokl. Akad. Nauk*, 1947, **56**, 37.
[51] Bates (L. F.), *Proc. Phys. Soc.*, 1946, **58**, 153.
[52] Irkhin (Ju. P.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1958, **6**, 214, 587.
[53] Smirnof (A. A.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1947, **17**, 730.
[54] White (G. K.) et Woods (E. R.), *Canad. J. Phys.*, 1957, **35**, 346.
[55] Legvold (S.), Spedding (F. H.), Barson (F.) et Elliott (J. F.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 129.
[56] Guillaud (Ch.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 223.
[57] Komar (A. P.) et Kljusin (V. V.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1954, **18**, 400.
[58] Foëx (M.), *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, n°s 3-4, 373.
[59] Jonker (G. H.) et van Santen (J. H.), *Physica*, 1956, **16**, 337. Dz. Fol'ger, Article conférence sur les matériaux semiconducteurs, I. L., 1954.
[60] Irkhin (Ju. P.), *Trudy Inst. Fiz. Met. Ural. Fil. Akad. Nauk*, 1958, **20**, 95.
[61] Wright (W. R.) et Andrews (J. P.), *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A **62**, 446.
[52] Roche (J.) et Jaffray (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **240**, 2211.
[63] Uchida (E.), Kondoh (H.) et Fukuoka (N.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1956, **11**, 27.
[64] Fakidov (I. G.) et Afanas'ev (A. Ja.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1958, **6**, 176.
[65] Kondorskij (E. I.) et Påkhomov (A. A.), *Dokl. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1953, **93**, 431.
[66] Berdysev (A. A.) et Izjumov (Ju. A.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1956, **3**, 406.
[67] Izjumov (Ju. A.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1957, **32**, 1058.
[68] Bogoljubov (N. N.) et Tjablikov (S. V.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1949, **19**, 256.
[69] Vlasov (K. B.) et Ismukhametov (B. Kh.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1954, **27**. 75. Vlasov (K. B.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1955, **19**, 481.
[70] Poulis (N. J.) et Hardeman (G. E. G.), *Physica*, 1952, **18**, 429 ; 1953, **19**, 391 ; 1954, **20**, 7.
[71] Tjablikov (S. V.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1956, **2**, 193.

Tjablikov (S. V.) et Amatuni (A. P.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1956, **108**, 69. Amatuni, *Fiz. Met. Metallowed*, 1957, **4**, 17 et 1958, **6**, 395.
[72] Vonsovskij (S. V.) et Seidov (Ju. M.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1956, **107**, 37.
[73] Kondorskij (E. I.), Pakhomov (A. S.) et Siklos (T.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1956, **109**, 931.
[74] Tjablikov (S. V.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1956, **3**, 3. Jakovlev (E. N.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1957, **115**, 699 ; *Fiz. Met. Metallowed*, 1958, **6**, 976.
[75] Tjablikov (S. V.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1950, **20**, 661.
[76] Tjablikov (S. V.) et Gusev (A. A.), *Fiz. Met. Metalloved*, 1956, **2**. 385.
[77] Potapkov (N. A.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1958, **117**, n° 6 ; 1958, **118**, 269.
[78] Tjablikov (S. V.) et Tolmacev (V. V.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1956, **108**, 1029.
[79] Dyson (J.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1217, 1230.
[80] Gusev (A. A.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1954, **98**, 749, 749 ; *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1955, **29**, 81 ; 1955, **29**, 895.
[81] Bonc-Bruvic (V. L.), *Fiz. Met. Metallovec*, 1956, **2**, 215.
[82] Kondorskij E. I.) et Ozigov (I.), *Dokl. Akad. Nauk*, 1956, **105**, 1200. Kondorskij (E. I.), Galkina (A. I.) et Cernikova (V. I.), *Izv. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Ser. Fiz., 1957, **21**, 1123.
[83] Belov (K. P.) et Ped'ko (A. V.), *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, 1957, **33**, 815.
[84] Volkensteijn (N. V.), Fëdorov (G. V.) et Vonsovskij, *Z. Eskp. Teor. Fiz.*, 1958, **35**, 85.

« Translittération des caractères cyrilliques ISO/R. 9 ».

DISCUSSION

M. Néel rappelle un travail récent de M. Bertaut sur le ferromagnétisme parasite de Fe_2O_3-α.

M. Bertaut. — Pour expliquer le faible ferromagnétisme superposé à l'antiferromagnétisme de l'hématite, Dzjalošinskij a développé une théorie essentiellement thermodynamique.

Dzjalošinsky choisit une représentation dans laquelle les paramètres sont certaines combinaisons linéaires des spins ou des moments magnétiques des 4 atomes dans la maille rhomboédrique. Un de ces paramètres est le moment total, soit **m**.

Dzjalošinsky montre ensuite que l'énergie libre doit contenir non seulement des termes quadratiques, mais aussi linéaires en **m** pour que **m** puisse être différent de zéro et donner lieu à un faible ferromagnétisme.

L'énergie d'échange ne donne lieu qu'à des termes carrés en **m** ; Dzjalošinsky suggère alors qu'un terme linéaire pourrait provenir soit du couplage spin-réseau, soit de l'énergie dipolaire.

Je n'ai pas examiné le premier mécanisme. Quant au deuxième, j'ai pu montrer (*C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 3.335-7) que l'énergie dipolaire dans la représentation paramagnétique de Dzjalošinsky ne donne lieu qu'à des termes quadratiques dans tous les paramètres et en particulier pour le paramètre **m**.

L'énergie dipolaire *seule* ne peut donc expliquer le faible ferromagnétisme de α-Fe_2O_3.

M. Vonsovskij. — La théorie de Dzjalošinkij donne l'allure générale de la décomposition du potentiel thermodynamique selon **l** et **m** autorisée par la symétrie magnéto-cristalline. Les valeurs des coefficients qui entrent dans cette décomposition peuvent seulement être déterminées avec une théorie microscopique. Le cas peut se présenter où quelques-uns de ces coefficients seraient nuls pour tel ou tel type d'interaction magnétique (relativiste). Vraisemblablement, ceci a lieu pour l'interaction magnétique dipôle-dipôle dans les calculs du Dr Bertaut.

Mr. Bacon (Comment.). — Neutron diffraction measurements with certain powders of α-Fe_2O_3 have shown that there can be a direct connection between the parisitic *ferro*magnetism and the detail of the *antiferro*magnetic arrangement. The original measurements of Shull showed a change of phase below 0 °C, corresponding to a change of magnetic moment direction — from type I to type II. Our measurements show that these two types may occur together and that there is simply a change in the relative proportions of these, as the temperature is changed. Samples with different proportions of I/II have different remanent magnetizations. This suggests that, under certain conditions at least, the paramagnetism depends on the detailed stacking arrangement of two types of sheet.

M. Hulliger. — 1) Le carbonate de nickel $NiCO_3$, isomorphe avec $CoCO_3$, montre un moment ferromagnétique de 0,3 magnétons de Bohr. Est-il possible d'expliquer ce moment relativement grand (15 % du moment maximal) par une déviation de symétrie de l'arrangement des spins selon la théorie de Dzjalosinškij ? Parmi les pérovskites $NaNiF_3$ semble se comporter comme le α-Fe_2O_3 « ferromagnétique » tandis que le $KNiF_3$ ne montre aucun moment net, comme Cr_2O_3. D'autres fluoroperovskites à ferromagnétisme faible ont été trouvés par Rüdorff et Tübingen (communication privée).

2) Selon votre communication, l'existence d'un semi-conducteur ferromagnétique est donc possible en contradiction avec R. R. Heikes (*Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1232-4). Son problème était de trouver expérimentalement un semi-conducteur réellement ferromagnétique (c'est-à-dire non ferrimagnétique) et je crois que cette condition est satisfaite dans le cas du CrO_2 et peut-être CoS_2. Malheureusement, il est presque impossible d'obtenir les substances stoechiométriques. Un mélange de CrO_2 (70-80 %) et de Cr_2O_3 (20-30 %) obtenu par décomposition de CrO_2Cl_2 à 360° C montre un changement de l'énergie d'activation au point de

Curie ($\sim$ 115 °C), la propriété semi-conductrice est donc due au CrO_2 aussi, non seulement au Cr_2O_3 antiferromagnétique CrO_2 pur devrait donc être un semi-conducteur, ce que nous attendons aussi comme conséquence de son moment magnétique et de sa structure (rutile).

M. Vonsovskij. — 1) Le mécanisme du « faible » ferromagnétisme, prévu par Dzjalošinskij peut expliquer même des valeurs du moment magnétique plus élevées, comme celles que l'on observe dans les cristaux de $NiCO_3$. Ceci a lieu dans le cas où il y a dans le corps une interaction spin-orbite (magnétique !) suffisamment grande. Par exemple si l'énergie de cette interaction est $10^{-15}\frac{\text{ergs}}{\text{atome}}$, et l'énergie d'échange (électrostatique) $10^{-14}\frac{\text{ergs}}{\text{atome}}$, alors le moment atomique, d'après la théorie de Dzjalosinskij peut atteindre une valeur voisine de $\frac{10^{-15}}{10^{-14}} = 10^{-1}$ magnéton de Bohr.

2) Je pense, contrairement à R. Heikes, que les semi-conducteurs ferromagnétiques peuvent exister (et non pas seulement ceux qui sont ferrimagnétiques). A cause de ceci, les expériences avec CrO_2 et Cr_2O_3 présentent un intérêt certain pour la théorie.

RELATIONS ENTRE LA DIMENSION DES GRAINS ET LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES AMALGAMES DU FER ET DU COBALT

Par W. HENNING et E. VOGT,
Institut de Physique de l'Université de Marburg, Allemagne.

Résumé. — En appliquant la théorie de Langevin à l'état superparamagnétique, on trouve que la pente initiale des courbes $I = f(T/H)$ dépend seulement du nombre total des grains, et non de leur distribution de volume ou de la température. Mais par des mesures sur un amalgame de fer à l'état frais nous avons trouvé un abaissement d'env. 20 % pour l'aimantation à saturation extrapolée des courbes $I = f(T/H)$, quand la température s'élève de 81° à 293 °K. Il paraît dû à l'effet Klein-Smith. En mesurant l'aimantation rémanente en fonction de la température pour un amalgame de Co dans des états de vieillissement différents, nous avons déduit les fonctions de distribution du volume des grains selon la méthode de Weil et Gruner. La pente initiale des courbes $I = f(T/H)$ permet de déduire la valeur moyenne $\bar{v}$ du volume des grains ; la susceptibilité initiale donne la valeur moyenne du carré $\overline{v^2}$. Les conséquences de ces relations pour la fonction de distribution du volume des grains sont discutées et comparées avec les résultats de la méthode de rémanence.

Abstract. — Applying Langevin's theory to the superparamagnetic state one finds that the initial slope of the $I = f(T/H)$ curves depends only on the total number of particles, and neither on distribution of their volumes nor on the temperature. Measurements made on a freshly prepared Fe-amalgam show a decrease of saturation magnetization of about 20 % between 81° and 293 °K, which seems to be caused by the Klein-Smith effect. From the temperature dependence of remanence the distribution function of particle size for a Co-amalgam in different states of aging is deduced by the method of Weil and Gruner. The mean value υ of the particle volume can be calculated from the initial slope of $I = f(T/H)$ curves, and the square mean value $\overline{v^2}$ from the initial susceptibility. The consequences of particle size on the distribution function are discussed and compared with the results of the remanence method.

Les solutions colloïdales de fer et de cobalt dans le mercure permettent d'étudier le passage de grains fins de l'état ferromagnétique à l'état quasi-paramagnétique comme Néel l'a décrit dans sa théorie des fluctuations thermiques [1].

Dans l'amalgame fraîchement préparé, la plupart des grains sont si petits que le temps de relaxation des renversements magnétiques est très petit vis-à-vis de la durée des mesures. Dans ce cas, l'amalgame a un faible champ coercitif. Quand on l'a chauffé pendant quelques heures à des températures voisines de 100 °C son champ coercitif augmente jusqu'à près de 1 000 Oe. On peut interrompre ce vieillissement pour stabiliser un état intermédiaire de la dimension des grains que l'on peut étudier dans la zone de temperatures au-dessous de 300 °K [2].

Pendant les dernières années des méthodes différentes s'appuyant sur la théorie de Néel ont été décrites pour trouver la fonction de distribution de volume des grains (ou au moins une valeur moyenne du volume) à l'aide d'expériences magnétiques. Dans ces méthodes de « granulométrie magnétique » on suppose que l'aimantation spontanée de chaque grain est donnée à chaque température par l'aimantation spontanée du métal compact. Mais la théorie de Klein et Smith [3] affirme que dans des couches minces l'aimantation spontanée tombe plus rapidement quand la température s'élève, et que par conséquent, le point de Curie s'abaisse si l'épaisseur de couche décroît. Ceci est vérifié par beaucoup d'expériences. A cause des petites dimensions des grains on peut supposer que cet effet se produit aussi dans les amalgames frais et qu'il s'ajoute au résultat des fluctuations thermiques de la tèhorie de Néel. Nos mesures avec des champs assez grand semblent l'avoir vérifié pour l'amalgame de fer. Tandis que dans l'état vieilli les courbes d'aimantation à 81 °K et 293 °K sont les mêmes, ces courbes sont très écartées pour l'amalgame frais (fig. 1) [4]. Il en résulte un abaissement considérable de l'aimantation à saturation quand la température s'élève.

Or, c'est vrai, on ne sait pas si les points mesurés ont déjà la pente définitive pour extrapoler par une droite jusqu'à la saturation. Mais, en ce qui concerne la pente initiale des courbes I en fonction de $1/H$ on peut déduire quelques relations théoriques si tous les grains sont quasi-paramagnétiques. Pour les amalgames frais, cette hypothèse est une approximation suffisante. En ce cas, on peut appliquer la théorie de Langevin, qui mène à l'expression suivante :

$$I = \sum_i N_i v_i I_s \left(1 - \frac{kT}{v_i I_s H}\right); \qquad (1)$$

I_s est l'aimantation spontanée d'un grain et N_i le nombre des grains de volume v_i. L'équation (1) est exacte, si kT est beaucoup plus petit que $v_i I_s H$ pour tous les grains qui donnent une contribution appréciable à I. Appelons γ la fraction de volume que le fer remplit dans l'amalgame ; il en résulte :

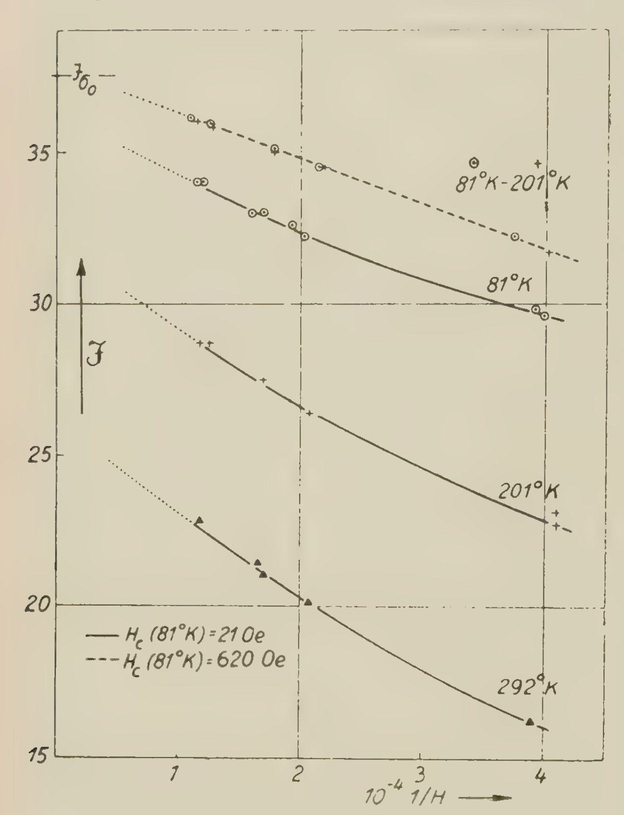


Fig. 1. — Aimantation I en fonction de $1/H$. Amalgame de fer (1,14 % Fe).

$$\gamma = \sum_i N_i v_i = N\bar{v} \; ; \tag{2}$$

N est le nombre de grains dans un centimètre cube de l'amalgame. On a encore :

$$I = \gamma I_s - Nk\frac{T}{H}, \tag{3}$$

$$\gamma I_s - I = Nk\frac{T}{H} = \frac{\gamma}{\bar{v}} k \frac{T}{H}, \tag{4}$$

où γI_s est l'aimantation à saturation de l'amalgame. Si l'on porte I en fonction de T/H, la pente dépend seulement du nombre total des grains, mais ni de leur distribution de volume ni de la température. Par conséquent il faut extrapoler avec la même pente pour les trois températures de mesure dans la figure 2. Cette constatation exclut que les courbes à 200° et 293 °K se dirigent vers le haut pour des champs encore plus grands, comme Bean et Jacobs [5] l'ont supposé.

Pour l'amalgame de cobalt, les points de mesure en fonction de T/H sont placés près d'une seule courbe, qui peut être extrapolée sans contrainte vers la saturation du métal compacte. Au contraire les courbes pour Co en fonction de $1/H$ sont différentes. Donc il parait que l'effet de Klein-Smith a très peu d'importance dans le cas de l'amalgame de Co étudié. Pour l'amalgame de fer étudié, l'abaissement de la saturation est de 20 % environ comparé au fer compact. Ceci correspond à peu près à la communication de Luborsky [6], dont les recherches ne portent pourtant que sur la température ambiante.

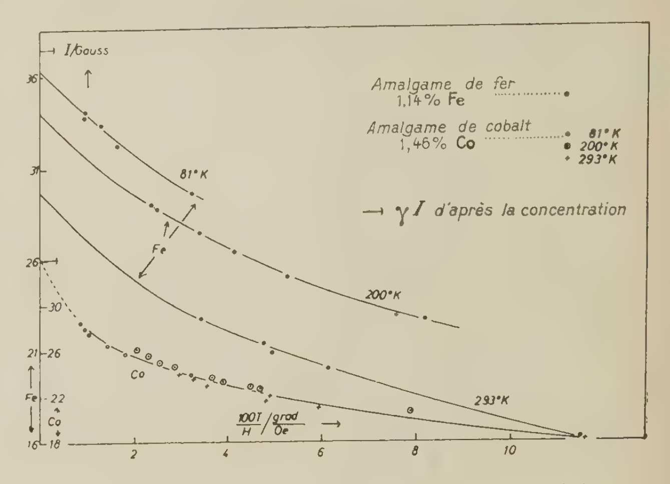


Fig. 2. — Aimantation I en fonction de $1/H$.

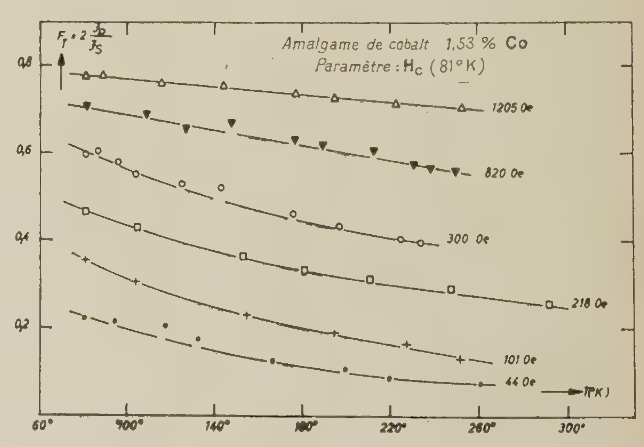


Fig. 3. — Variation de l'aimantation rémanente en fonction du vieillissement.

Pour trouver la fonction de distribution des diamètres des grains, L. Weil et Mlle L. Gruner ont décrit une méthode très élégante à partir d'une mesure de l'aimantation rémanente [7]. Malheureusement, nous ne pouvions pas descendre au-dessous de 80 °K (*fig.* 3), et pour cette raison la

fonction de distribution est déterminée seulement dans un intervalle étroit. Mais la figure 4 montre clairement l'accroissement du nombre des grands grains au dépens de celui des petits pendant le vieillissement [4]. Des résultats semblables sont trouvés pour les amalgames de fer. Dans la figure 4,

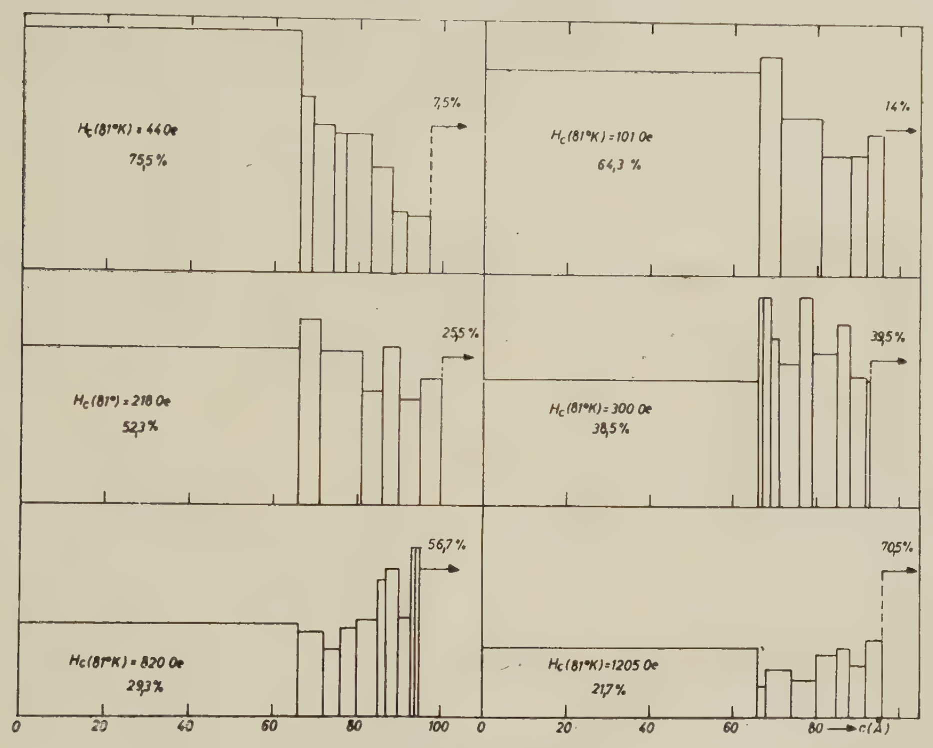


Fig. 4. — Distributions des dimensions des grains, déterminées à partir de l'aimantation rémanente.

des fonctions de distribution $\omega(a)$ sont portées en fonction de l'arête des grains supposés en forme de cube. Cela veut dire :

$$\omega(a)\,\Delta a = \Delta\Omega, \tag{5}$$

où $\Delta\Omega$ est la fraction de volume du cobalt, dont l'arête est comprise entre a et $a + \Delta a$.

Pour l'état frais il y a encore deux autres quantités mesurables au moyen desquelles on peut déterminer certaines valeurs moyennes du volume des grains. Ce sont la pente de la courbe de saturation $I = f(T/H)$, dont nous avons parlé, et la susceptibilité initiale $\chi_0 = I/H$. Dans l'exposé préliminaire, nous avons déduit une distribution de Gauss au moyen de la susceptibilité initiale ; mais le calcul de cette courbe contient des erreurs qu'il faut corriger. Un de mes collaborateurs, M. Hahn, a fait les réflexions suivantes au sujet des déductions que l'on peut faire à l'aide de χ_0 et des mesures de l'approche à la saturation, concernant la fonction de distribution.

En exprimant χ_0 par la formule approximative de la théorie de Langevin :

$$L(x) \approx \frac{x}{3}\,; \qquad x = \frac{\mu H}{kT}, \tag{6}$$

il s'ensuit :

$$\chi_0 = \sum_i \frac{N_i\,\mu_i^2}{3kT} = \frac{I_s^2}{3kT} \sum_i N_i\, v_i^2 = \frac{I_v^2}{3kT} N\,\overline{v^2}. \tag{7}$$

C'est juste quand l'effet de Klein-Smith est négligé. En combinaison avec l'équation (2) il en résulte :

$$\chi_0 = \frac{I_s}{3kT}\,\gamma\,\overline{v^2}. \tag{8}$$

χ_0 fournit donc la moyenne $\overline{v^2}/\overline{v}$ de la fonction de distribution. En combinant (8) avec (4), on trouve

$$\chi_0 \cdot \frac{\gamma\, I_s - I}{T/H} = \frac{(\gamma\, I_s)^2}{3T}\,\frac{\overline{v^2}}{\overline{v}^2}. \tag{9}$$

En mettant dans le premier membre de cette équation les valeurs mesurées pour nos amalgames frais, on obtient :

$$p = \frac{\overline{v^2}}{\overline{v}^2} = \begin{cases} 2 \ldots 2{,}7 & \text{pour le fer} \\ \sim 8 & \text{pour le cobalt.} \end{cases} \tag{10}$$

Il s'agit maintenant de trouver une fonction de distribution satisfaisant à la fois aux équations (8) et (10). La figure 5 représente une comparaison de différentes fonctions avec le résultat de la méthode de rémanence. On porte en abscisse une coordonnée réduite :

$$x = a/\sqrt[3]{\beta} \quad \text{avec } \beta = \overline{v^2}/\overline{v}, \text{ déduit de } \chi_0 \text{ par (8).} \tag{11}$$

Ceci permet de représenter les résultats obtenus

pour le fer et le cobalt dans une seule figure. L'ordonnée est définie de façon analogue à (5) par :

$$\omega(x) = \mathrm{d}\,\Omega/\mathrm{d}x.$$

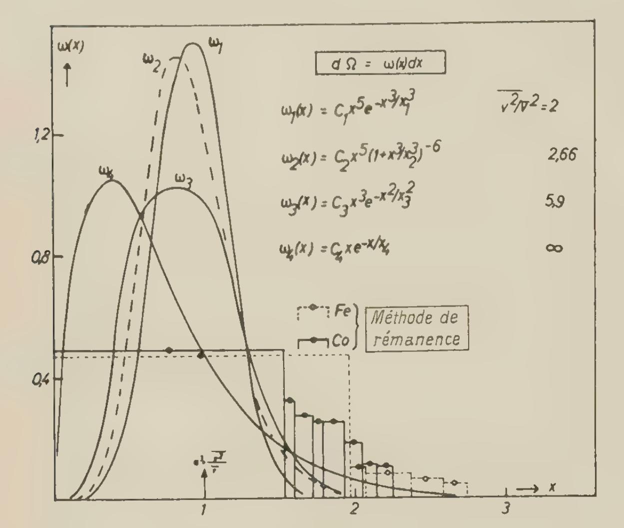


Fig. 5. — Différentes fonctions de distribution des diamètres des grains $\omega(x)$.

La distribution de Gauss $\omega_3(x)$ fournit pour p la valeur 5,9 ; c'est trop grand pour Fe. Par contre ces exigences sont satisfaites par les fonctions ω_1 et ω_2. Assurément on pourra trouver encore d'autres fonctions qui rendraient le même service. Mais si l'on insiste pour qu'il s'agisse de fonctions avec un maximum seulement, elles ne devraient pas différer beaucoup de celles-ci. Par contre, il y aurait beaucoup de possibilités en admettant deux maxima.

Il ne faut pas attribuer trop d'importance à ce que la queue de la courbe de distribution déduite des valeurs de rémanence se trouve placée un peu au-dessus des fonctions calculées. Car en calculant les arêtes a au moyen de la méthode de rémanence, la formule théorique de Néel pour le temps de relaxation a été utilisée. Pour faire ceci, il a fallu supposer une valeur pour le champ critique déterminant le seuil de potentiel pour les renversements magnétiques thermiques. Nous avons mis la valeur moyenne de 1 000 Oe pour le fer et 1 300 Oe pour le cobalt. Des valeurs plus élevées déplaceraient les points vers la gauche.

La distribution de l'espace des grains dans le volume des amalgames n'est point régulière ; ils forment plutôt des agglomérats secondaires ou même une structure gélatineuse. Il faut dire que les amalgames ont une viscosité très importante, surtout à l'état frais. Le contenu en fer est retenu par un filtre vitreux, dont les pores ont un diamètre d'un micron. Mais les qualités magnétiques ne sont compréhensibles que si les particules primaires à peu près sphériques dans les agglomérats secondaires sont séparées par plusieurs couches d'atomes de mercure. Cette opinion est d'ailleurs celle de Luborsky [8] telle qu'il l'exprime dans une étude très intéressante sur la cinétique de la croissance des grains. Cette structure secondaire se ressent très fort, quand on examine (par des mesures des courbes de l'aimantation anhystérétique dans des champs alternatifs décroissants) le coefficient du champ démagnétisant interne N_i des amalgames. Forrer et d'autres auteurs [9] ont trouvé, par un grand nombre d'expériences ayant des résultats presque identiques, un rapport empirique entre N_i et ce qu'on appelle « densité ferromagnétique » α ; c'est la fraction ferromagnétique du volume total, c'est-à-dire notre quantité γ, à condition que le montant total du fer suspendu est ferromagnétique.

TABLEAU 1

État de vieillissement H_c (81 K°)	T (°K)	χ_{id}	χ_G	α (d'après N_i)	α (Methode de rémanence)
Amalgame de fer, 1,11 % Fe en poids, d. h.					$\gamma = 0{,}0203$
15 Oe	81	0,142	0,096	0,08	0,0015
15 Oe	291	030	020	02	0008
275 Oe	81-293	062	022	07	009
Amalgame de cobalt, 153 % Co en poids, d. h.					$\gamma = 0{,}025.$
44 Oe	81	0,167	0,100	0,11	0,006
44 Oe	250	070	060	02	002
101 Oe	81	100	055	05	009
101 Oe	263	060	030	05	003
300 Oe	81-293	070	030	07	015
1 205 Oe	81-293	040	008	06	020

Le tableau 1 contient, pour différents états de vieillissement et pour différentes températures, la susceptibilité ordinaire mesurée dans un champ continu (χ_G) et la susceptibilité anhystérétique (χ_{id}). Seule la différence entre ces deux valeurs est due aux grains ferromagnétiques. La valeur inverse de cette différence fournit le coefficient du champ démagnétisant interne N_i, qui nous a permis de déduire la densité ferromagnétique α. La dernière colonne du tableau contient la fraction de volume des grains ferromagnétiques déterminée par la méthode de rémanence et la concentration γ. En comparant ces valeurs aux α de la colonne précédente on constate des différences énormes. Nous pensons donc que ces valeurs α, déduites de nos expériences, représentent la densité ferromagnétique moyenne des agglomérats secondaires.

Le temps à notre disposition ne permet pas d'entrer dans des détails sur les changements de ces valeurs en fonction du vieillissement et de la température, ni sur d'autres recherches concernant les amalgames.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Néel (L.), *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99.
[2] Mayer (A.) et Vogt (E.), *Z. Naturforschg.*, 1952, **7a**, 334.
[3] Klein (M.) et Smith (R.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 378.
[4] Henning (W.) et Vogt (E.), *Z. Naturforschg.*, 1957, **12a**, 754.
[5] Bean (C. P.) et Jacobs (J. S.), *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 1448.
[6] Luborsky (T. F.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 309.
[7] Weil (L.) et Gruner (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1629.
[8] Luborsky (F.), *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 1336.
[9] Forrer (R.), Baffie (R.) et Fournier (P.), *J. Physique Rad.*, 1944, **5**, 71. Kranz (J.), Beiträge zur Theorie des Ferromagnetismus und der Magnetisierungkurve (éditeur : W. Köster), Springer, 1956, p. 180.

DISCUSSION

Mr. Jacobs. — I would suggest that one should be careful in using a 1/H plot for the approach to saturation of thermally stable ferromagnetic particles, in dilute amalgams.

1) One obtains too high a value with this. I believe it would be better to use a $1/H^2$ plot for this.

2) Some of Pr. Vogt's analytical work is quite similar to work on the distribution functions of the sizes, performed by Dr. J. W. Cahn and published as a comment in the *metall. J. Trans. AIME*, 1957, vol. **209**.

M. Vogt. — Nous avons supposé que la petite fraction des grains ferromagnétiques dans l'amalgame frais est à peu près saturée dans les champs les plus hauts que nous avons appliqués. De cela, il ne résulterait qu'une diminution de la pente initiale des courbes I $(1/H)$. Mais nous poursuivrons la première remarque du Dr Jacobs.

M. Weil. — Croyez-vous vraiment que la saturation magnétique varie de façon appréciable avec la température ?

M. Vogt. — Nous le croyons pour l'amalgame frais de fer, mais non pour l'amalgame de cobalt que nous avons étudié.

M. Van Reijen. — Pour la granulométrie des particules ferromagnétiques très fines il faut connaître l'aimantation à saturation de ces particules. On pourrait utiliser les valeurs théoriques données par Klein et Smith. Or, ces valeurs ont été dérivées pour des films minces, ayant des dimensions très grandes en deux directions. Le Pr Vogt croit-il que ces valeurs sont applicables au cas de particules fines, ayant de petites dimensions en trois directions ?

M. Vogt. — Il est très difficile de traduire la théorie de Klein et Smith sur les grains, petits en trois dimensions, dans une forme quantitative. Mais nous croyons que l'effet s'y présente aussi.

Mr. Bates. — You have not described the method of preparation of your amalgams. Have you worked with amalgams of nickel which only become ferromagnetic when they are heated above 250 °C ?

M. Vogt. — Nos amalgames sont préparés par la réaction d'un amalgame de Na avec une solution aqueuse de $FeSO_4$ ou $CoSO_4$. Nous avons étudié les courbes d'aimantation des amalgames ferromagnétiques de nickel qui, selon une communication du Pr Bates, étaient trempés d'une température au-dessus de 250 °C dans l'air liquide. Les résultats seront publiés bientôt par W. Henning dans la *Ztschr. f. Naturforschung.*

M. Vonsovskij. — Je veux remarquer que la condition de la disparition de l'aimantation spontanée dans les petites particules peut être obtenue à partir de considérations générales, basées sur la relation d'incertitude d'Heisenberg. Soit $\sim \Delta x$ les dimensions les plus petites de la particule. Alors le porteur atomique du moment magnétique (électron de masse effective m^*) possèdera une impulsion quantique « supplémentaire » due à sa localisation dans le volume de la particule, donnée par la formule $\Delta p \sim \hbar/\Delta x$. Soit l'énergie supplémentaire $\Delta\varepsilon \sim \hbar^2/m^* (\Delta x)^2$. Si $\Delta\varepsilon \geqslant k\theta_f$ (θ_f point de Curie) on a un « échauffement » quantique de la particule, qui supprime le ferromagnétisme. Ceci, je pense a lieu pour :

$$\Delta x \leqslant 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\hbar = 5.10^{-27} \text{ erg s}^{-1}, \quad m^* \sim 10^{-28} \text{ g}, \quad k\theta_f \sim 10^{-13} \text{ erg.}$$

ÉTUDE MAGNÉTIQUE A BASSE TEMPÉRATURE DES Cu-Co : EFFET DES TRAITEMENTS MÉCANIQUES ET THERMIQUES SUR LES PRÉCIPITATIONS

Par L. WEIL,
Université de Grenoble, France.

Résumé. — On étudie magnétiquement la texture des précipités de cobalt dans le Cu. Le tréfilage morcelle toujours les précipités. Une trempe brutale (par un très fort courant de H_2) permet la précipitation en grains de 40 Å qu'un recuit ultérieur ne fait guère grossir.

Abstract. — A magnetic method is used to study the texture of cobalt precipitates in copper. Cold drawing always causes rupture of the precipitated grains. Fast quenching (in an extremely rapid current of H_2) favours precipitates with particles of less than 40 Å, whose size does not significantly increase with heat treatment.

Dans des publications antérieures [1], [2], [3], nous avons étudié les alliages Cu-Co et mis en évidence d'une part l'épitaxie du cobalt [1] précipité dans le réseau c. f. c., par rapport à la matrice de cuivre, d'autre part l'effet d'un recuit sur la texture de ces précipités. L'objet du présent travail a été de dégager l'influence sur la texture des traitements thermiques préalables à l'étirage à froid.

Nous avons encore utilisé à cet effet la méthode de mesures magnétiques comparées à l'ambiante et à très basse température. Cette méthode, en permettant de séparer l'influence du paramagnétisme apparent [4], [6], [7], donne un moyen de faire commodément la granulométrie : elle a d'ailleurs également été utilisée par Bean et d'autres dans un but voisin [5].

Un lingot à 2 % de cobalt fondu à 1 250°, sous hydrogène, puis refondu après morcellement pour garantir l'homogénéité, a été tronçonné en morceaux d'environ 2,5 × 2,5 × 30 mm qui ont été traités de la manière suivante, à partir de 1 000 °C.

A. — Trempe très brutale, par hydrogène sous 150 atm., débitant librement à travers 3 m de tube de diamètre 6 mm.

B. — Refroidissement naturel, dans l'atmosphère d'hydrogène du four, après transfert dans la partie froide.

C. — Refroidissement dans le four (900° en 10 heures environ).

D. — Refroidissement dans le four plus 24 heures à 300° sous hydrogène.

Ces quatre lingots ont été amenés par filage au diamètre de 3/10 mm et les mesures magnétiques effectuées sur des longueurs de fil de 30 mm environ.

Les figures 1 et 2 donnent les résultats des mesures magnétiques, dans lesquelles le champ magnétique est parallèle à la direction d'étirage. Nous avons testé par des clichés de rayons X (*fig.* A et D) le degré d'orientation de la matrice de cuivre et par des mesures transversales sur les échantillons bruts de filage le degré d'orientation des précipités.

[1] Ou d'alliages de cobalt et de cuivre riches en cobalt.

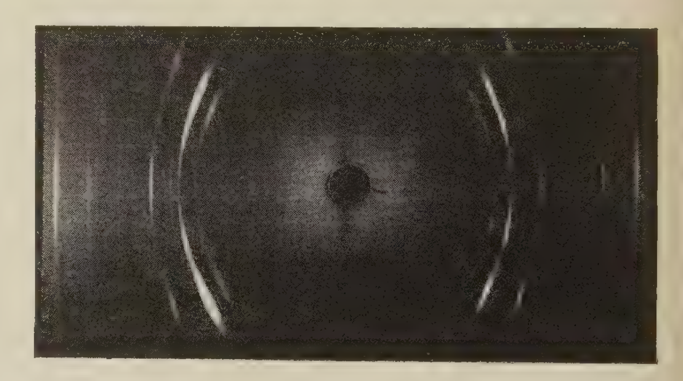


Fig. A.

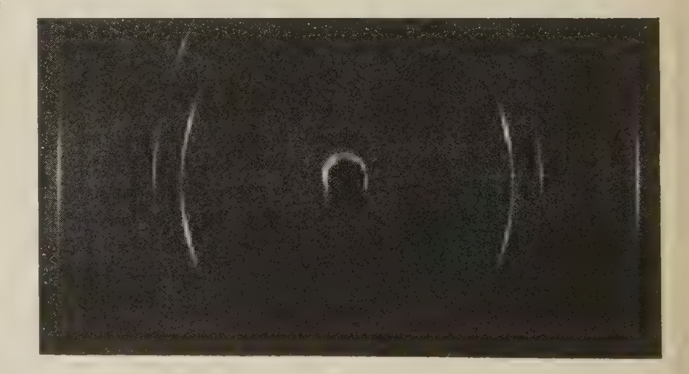


Fig. D.

Quel que soit le traitement, A est toujours paramagnétique apparent en quasi totalité : grains très fins de moins de 40 Å environ de diamètre. B, un peu plus gros, est presque totalement paramagnétique apparent à l'ambiante et cesse de l'être tota-

lement à 4,2 °K. C et D ont, dès avant filage, une structure si grossière que les grains ne sont même plus monodomaines [6], [8] : les pentes initiales sont indépendantes de la température.

Il est intéressant de remarquer que le filage produit *toujours un morcellement des précipités.* Pour A et B, l'aimantation devient plus difficile (le moment diminue dans la loi de Langevin qui, grossièrement, rend compte des faits tout au moins à l'ambiante). Pour C et D, une aimantation rémanente apparaît, indice de grains monodomaines, en raison de la forte anisotropie. Celle-ci, si elle est comparable dans A — ou même supérieure si on se réfère au cliché de rayons X — ne s'y manifeste que par un changement de pente des courbes ; la rémanente n'apparaît pas dans une mesure transversale [1].

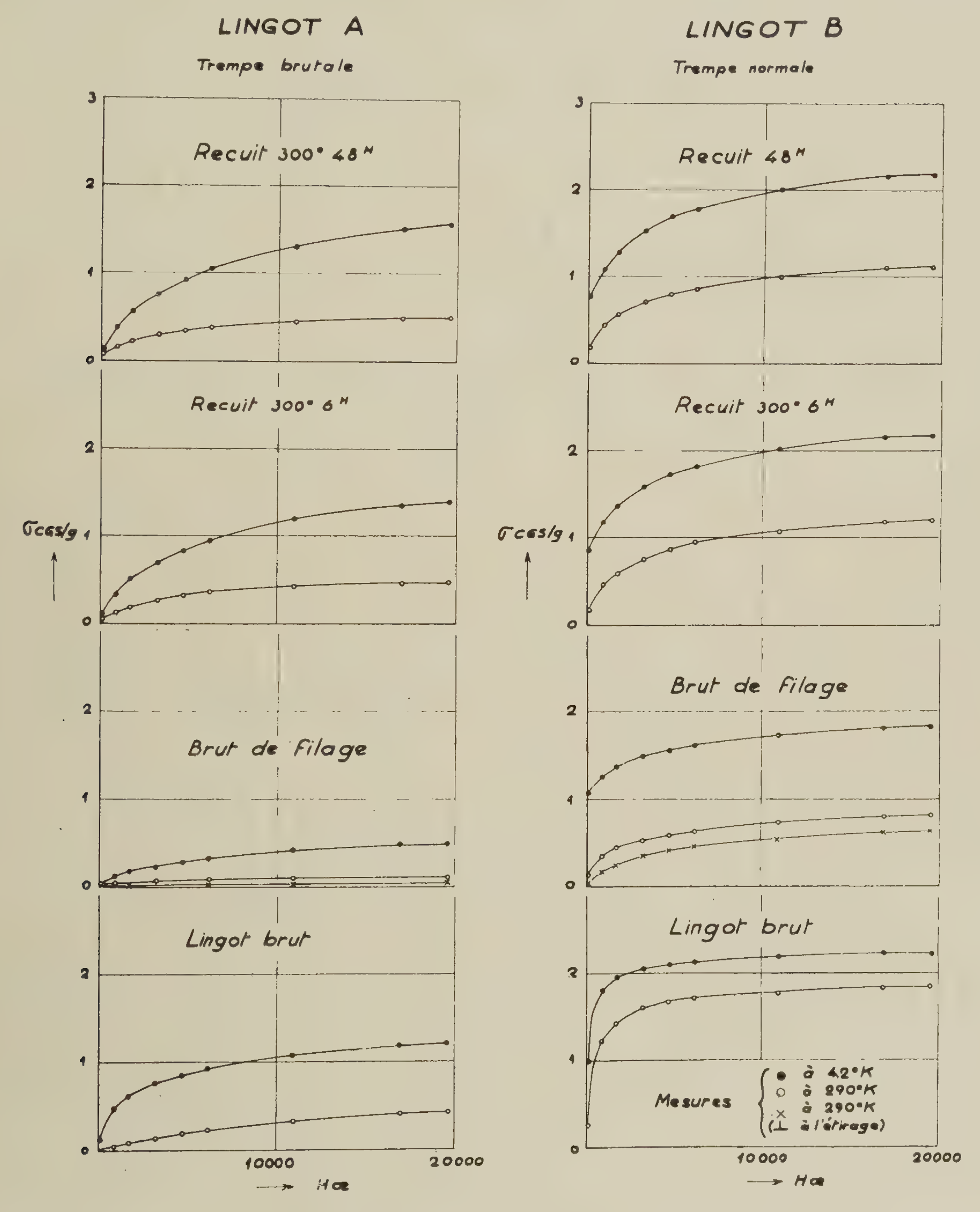


Fig. 1.

On remarque également que le recuit a, pour C et D, très peu d'effet sur l'approche à la saturation ; la constance de la rémanence correspond au fait que

l'anisotropie magnétique n'est pas influencée sensiblement à 300° (cf. 1) par un recuit. Pour B, surtout dans les mesures à l'ambiante, l'approche à la saturation s'améliore progressivement : l'achèvement de la précipitation favorise le grossissement de grains et fait rétrograder de ce fait la fraction paramagnétique apparente.

En revanche, pour A, même après des recuits considérables, la fraction « ferromagnétique » (Ø > 40 Å) reste négligeable ; les grains formés lors du premier refroidissement — d'une durée que la diffusion de la chaleur porte à quelques 10^{-2} secondes — dispersés lors du filage, apparaissent *plus immuables* que ceux qui sont formés lors de refroidissements plus lents. Sans doute la précipitation, en grains très fins, a été très poussée par l'effet des « trous » que la trempe a pu figer dans le solide. Leur effet accélérateur de la diffusion n'a plus guère l'occasion de se faire sentir ultérieurement.

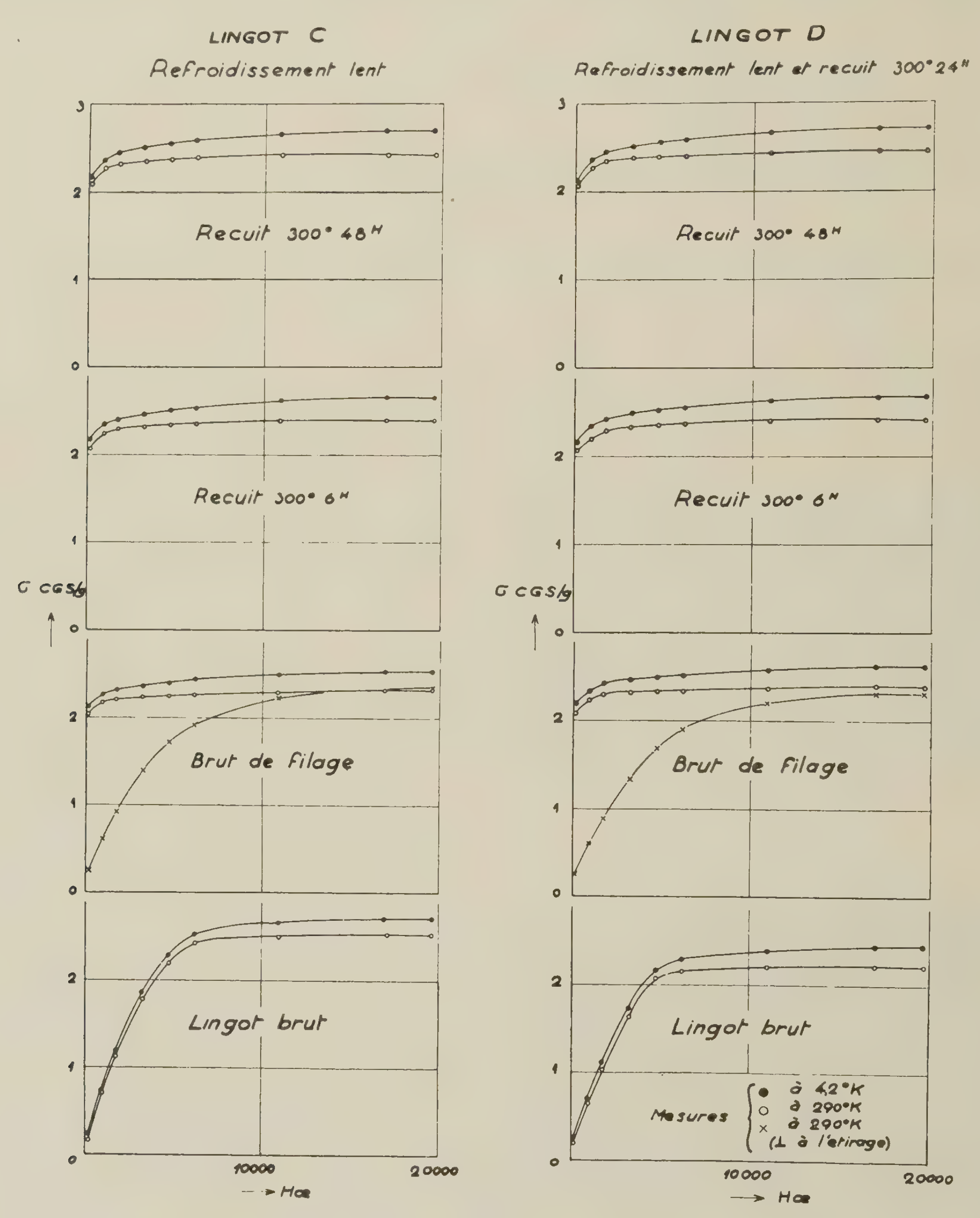


Fig. 2.

RÉFÉRENCES

[1] Weil (L.) et Conte (R.), Proc. Int. Conf. on Physics and Chemistry at low temperatures, Madison, 1957.
[2] Weil (L.) et Gruner (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1629.
[3] Weil (L.), Gruner (L.) et Deschamps (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **249**, 2143.
[4] Weil (L.), Le paramagnétisme apparent, Colloque Pierre Weiss, Strasbourg, 1957.
[5] Bean (C. P.), *J. Appl. Physics*, 1955, **26**, 1381.
[6] Weil (L.), *Z. Physik. Chemie*, 1958, **16**, 368.
[7] Néel (L.), *Ann. de Géophysique*, 1949, **5**, 99.
[8] Mitui (T.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1958, **13**, 549.

DISCUSSION

M. Kurti. — Le superparamagnétisme ou paramagnétisme apparent a-t-il été mis en évidence par des mesures calorimétriques ? On devrait s'attendre à un accroissement de la chaleur spécifique dans un champ magnétique et cette anomalie pourrait être décelée par des mesures à basses températures.

M. Weil. — Je crains que la durée de la mesure de chaleur spécifique ne soit assez grande pour que le paramagnétisme apparent des grains ne devienne un vrai ferromagnétisme : les constantes de temps sont faibles.

Mr. Jacobs. — I would like to add a comment. The anomalous specific heat suggested by Dr Kurti might be hard to observe if the sample exhibited superparamagnetism over the whole temperature range of measurement. On the other hand, in a sample exhibiting stable behavior at low temperatures and thermal fluctuation behavior at high temperatures, the effect suggested might present its maximum effect.

M. Weil. — Il peut être intéressant d'essayer.

THE COERCIVE FORCE AND ROTATIONAL HYSTERESIS OF ELONGATED FERROMAGNETIC PARTICLES

By S. SHTRIKMAN and D. TREVES.
Department of Electronics, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël.

Résumé. — Le champ coercitif d'un cylindre ferromagnétique de longueur infinie est calculé en fonction de son rayon et de l'inclinaison de l'axe par rapport au champ appliqué. Pour ce calcul on ne tient compte que du « curling » et de la rotation à l'unisson et l'on suppose que lorsque le « curling » est associé avec une discontinuité, l'aimantation est amenée au stade de plus faible énergie donné par Stoner et Wohlfarth. En admettant les mêmes hypothèses, les pertes d'hystérésis rotationnelle et l'intégrale d'hystérésis rotationnelle sont calculées à la fois pour un assemblage de cylindres alignés ou répartis au hasard. Les résultats sont sensiblement concordants avec lès mesures de Jacobs et Luborsky sur les particules magnétiques allongées.

Abstract. — The coercive force of an infinite ferromagnetic cylinder is calculated as a function of the radius and of the inclination of the axis to the applied field. For this calculation it is assumed that only curling and rotation in unison take place ; and that whenever the curling is associated with a discontinuous jump, the magnetization is brought to the lower energy state given by Stoner and Wohlfarth. Using the same assumptions, the rotational hysteresis loss and integral are calculated both for an aligned and for a random assembly of cylinders. The results are found to be in fair agreement with the measurements of Jacobs and Luborsky on elongated ferromagnetic particles.

Recently, a new theory of magnetization changes in ferromagnetic particles was developed [1], [2], [3] and was used to calculate the hysteresis curve of an infinite ferromagnetic cylinder whose axis is parallel to the applied field [4], [5]. In the following the former calculations are extended to the case in which the cylinder is not parallel to the field. The dependence of the coercive force on the angle between the cylinder and the applied field and the rotational hysteresis loss are evaluated and found to be in rough agreement with results of experiments made by Jacobs and Luborsky [6] on elongated ferromagnetic fine particles.

The nucleation field. — Consider the descending hysteresis loop of an infinite cylinder inclined at an angle Ω to the applied field. Up to a certain negative field — the nucleation field — the magnetization changes reversibly by rotation in unison in accordance with the calculations of Stoner and Wohlfarth [7]. Following Brown [2] it can be shown that, neglecting the magnetocrystalline anisotropy, this nucleation field, H_{tn}, is the least eigenvalue H_t of the set of equations

$$-(2A/I_s)\nabla^2\alpha_x + \cos\omega\frac{\partial U}{\partial\bar{x}} - \sin\omega\frac{\partial U}{\partial\bar{z}} + H_t\alpha_x = 0$$

$$-(2A/I_s)\nabla^2\alpha_y + \frac{\partial U}{\partial\bar{y}} + H_t\alpha_y = 0 \qquad (1)$$

$$\nabla^2 U = 4\pi I_s\left(\frac{\partial\alpha_x}{\partial\bar{x}}\cos\omega - \frac{\partial\alpha_x}{\partial\bar{z}}\sin\omega + \frac{\partial\alpha_y}{\partial\bar{y}}\right)$$

for

$$\bar{x}^2 + \bar{y}^2 \leqslant R^2$$

and

$$\nabla^2 U = 0 \text{ for } \bar{x}^2 + \bar{y}^2 \geqslant R^2 \qquad (2)$$

and the following boundary conditions at $\bar{x}^2 + \bar{y}^2 = R^2$

$$\frac{\partial\alpha_x}{\partial n} = \frac{\partial\alpha_y}{\partial n} = 0$$

$$U_{in} = U_{out} \qquad (3)$$

$$-\partial U_{in}/\partial n + 4\pi\bar{I}_n = -\partial U_{out}/\partial n$$

provided that

$$\pi I_s^2 \sin 2\omega - HI_s\sin(\Omega - \omega) = 0 \qquad (4)$$

which is the equilibrium condition before nucleation.

In the above, H_t is the internal magnetic field before nucleation comprising the external and demagnetizing fields :

$$H_t = -2\pi I_s\sin^2\omega + H\cos(\Omega - \omega), \qquad (5)$$

U is the change in the magnetostatic potential and $\bar{I}_n$ the change in the component of the magnetization perpendicular to the surface of the cylinder which accompanies nucleation. I_s and A are the saturation magnetization and the exchange constant respectively, n is the normal to the cylinder and α_x, α_y, α_z the direction cosines of the spin with respect to the (x, y, z) coordinate system. The other notations are shown in figure 1, which gives the equilibrium state before nucleation (when all the spins are aligned).

To determine the whole spectrum of eigenvalues

of the above equations is difficult. However, it can be shown by substitution that in a cylindrical coordinate system $(r, \varphi, \bar{z})$

$$\alpha_x = -\frac{B}{\cos\omega}\sin\varphi\, J_1[1.841\, r/R]$$
$$\alpha_y = B\cos\varphi\, J_1[1.841\, r/R] \qquad (6)$$
$$U = 0$$

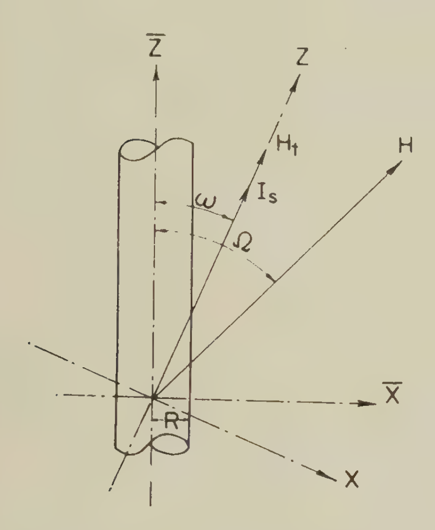


Fig. 1. — Geometry of the equilibrium state before nucleation with all spins aligned. H is the applied field while H_t is the total internal field comprising the applied field and the demagnetization one.

is a solution of equations (1) (2) and (3) provided that

$$\frac{H_t}{2\pi I_s} = -1.08\, S^{-2} \qquad (7)$$

Here

$$S = R/R_0 \qquad (8)$$

the characteristic radius R_0 is given by

$$R_0 = A^{1/2}/I_s \qquad (9)$$

and J_1 is the Bessel function of the first kind and order. The above mode of nucleation is, in fact, an extension of the magnetization curling [3]. Eq. (7) shows that the internal nucleation field is independent of inclination. The dependence of the external nucleation field H_n on inclination for the curling mode can be obtained by eliminating ω and H_t from eq. (4). (5) and (7)

$$h_n = \frac{H_n}{2\pi I_s} = \frac{-1.08\, S^{-2}(1 - 1.08\, S^{-2})}{[(1 - 1.08\, S^2)^2 - \sin^2\Omega(1 - 2.16\, S^{-2})]^{1/2}}. \qquad (10)$$

The other important mode of nucleation is the one of rotation in unison. The nucleation fields for this mode are the critical fields given by Stoner and Wohlfarth [7]. In view of results obtained for the applied field parallel to the cylinder [5], it is assumed here that for any size of the cylinder and any inclination the easier mode of nucleation of the above two modes will yield practically the lowest nucleation field.

The coercive force and rotational hysteresis. — In order to calculate the magnetization curve the behavior after nucleation must be studied. It can be shown that at nucleation the magnetization changes discontinuously, for practically every radius and inclination. It is assumed that the discontinuous jump brings the magnetization to the lower energy equilibrium given by Stoner and Wohlfarth [7]. It follows that the coercive force is identical with the nucleation field when nucleation occurs for positive values of the magnetization. The calculated dependence of the coercive

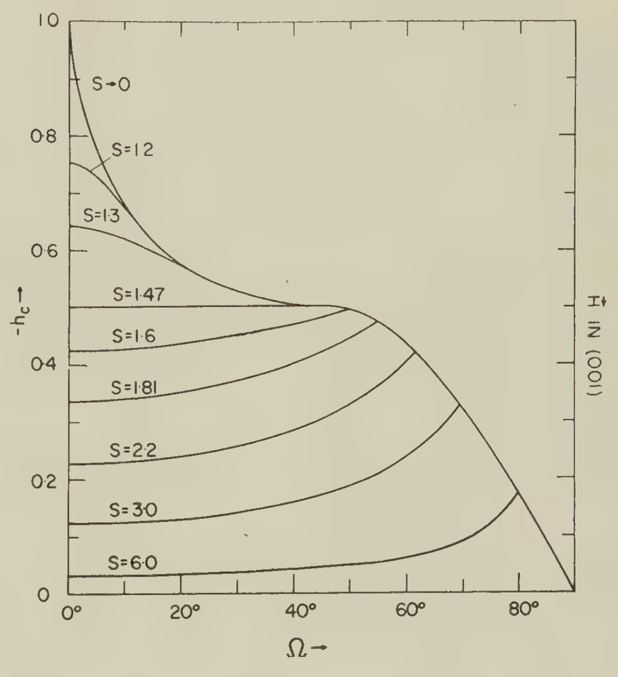


Fig. 2. — Theoretical dependance of the reduced coercive force h_c on the angle Ω to the field with the reduced radius S as a parameter.

force on inclination with size as a parameter is given in figure 2.

Using the above and tables of the equilibrium state tabulated by Stoner and Wohlfarth [7], the rotational hysteresis of an aligned assembly is calculated and the results plotted in figure 3 versus the applied field with the radius of the cylinder as a parameter. Figure 4 shows the same for an assembly with random orientation of the cylinders.

The rotational hysteresis integral P as defined by [6]

$$P = \int \frac{W_r}{I_s}\, d(1/H) \qquad (11)$$

was calculated for an aligned and random assembly of cylinders from figures 3 and 4 respectively and is shown in figure 5 as a function of S. As $S \to \infty$ the integral asymptotically approaches

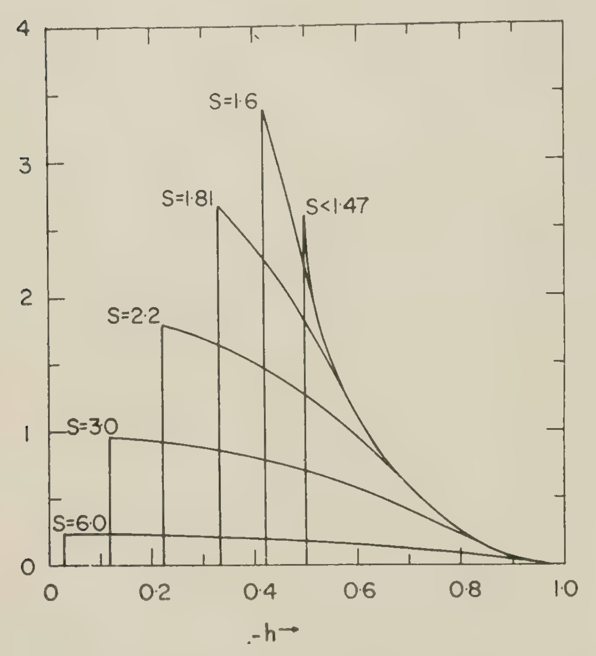


Fig. 3. — Theoretical plot of the dependence of the rotational hysteresis loss W_r of an aligned assembly of infinite cylinders on the reduced applied field h with the reduced size S as a parameter. I_s is the saturation magnetization.

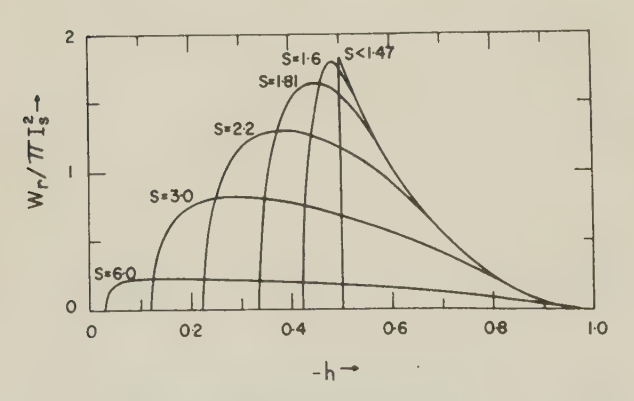


Fig. 4. — Theoretical plot of the rotational hysteresis W_r of an assembly of infinite cylinders with randon orientation on the reduced applied field h with the reduced size S as a parameter. I_s is the saturation magnetization.

the value 4 for the aligned assembly and the value π for the random one. The ratio of h_m, the maximum coercive force, to h_0, the coercive force for $\Omega = 0$, and the angle Ω for $h = h_m$ are also plotted in figure 5. The infinite cylinder considered above is a rough approximation to the elongated particles measured by Jacobs and Luborsky [6]. Figure 5 is used to evaluate the size of the particles from the appropriate experimental values measured by Jacobs and Luborsky. The values thus obtained and the directly measured one are given in table 1. In view of the idealized model used, the agreement between the theoretical and the experimental values seems satisfactory. Furthermore for Alnico 5 for which [8] $S < 1$ Jacobs and Luborsky find [6] a monotonic decrease of the coercive force with inclination in agreement with figure 2.

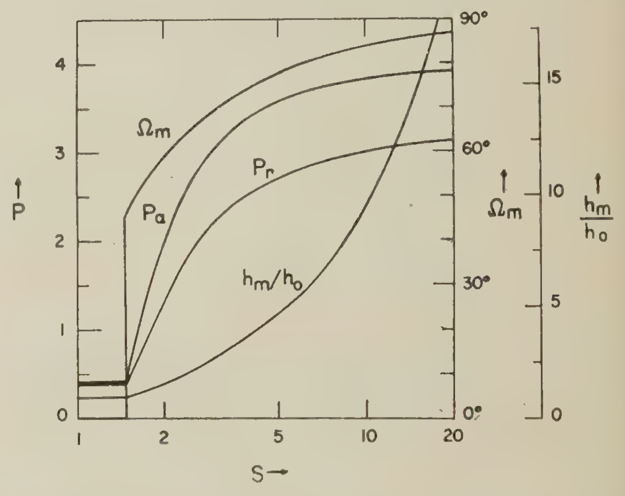


Fig. 5. — Theoretical plot of P_e and P_r, the rotational hysteresis integral, for an aligned and randon assembly of cylinders, h_m/h_0 the ratio of the maximum coercive force to the coercive force for $\Omega = 0$ and the angle Ω_m for $h = h_m$ versus the reduced radius S.

Acknowledgement. — The authors are much indebted to Dr E. H. Frei, under whom thiswork has been carried out, for continuous assistance.

TABLE I

Material	Directly Measured Size (A°)	Size (A°) calculated from:				
		$\frac{h_m}{h_0}$	Ω_m	P_a	P_r	h_c
Fe	150 ± 25	180	190	220	240	320
FeCo	200 ± 35	180	240	220	240	310

Comparison of the calculated size of elongated ferromagnetic particles, which were measured by Jacobs and Luborsky [6], using magnetic data, with the directly measured one. The first four calculated columns were obtained using figure 5 and the last one from the formula for the coercive force evaluated previously [5] for and infinite cylinder parallel to the applied field. The characteristic radius was taken as before [3] to be $R_0 = 60°$ Å.

REFERENCES

[1] Kondorskij (E.), *Doklady Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1952, **82**, 365. *Izvest. Akad. Nauk*, S. S. S. R., Serfiz, 1952, **16**, 398.
[2] Brown (W. F., Jr.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1479.
[3] Frei (E. H.), Shtritkman (S.) and Treves (D.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 446.
[4] Brown (W. F., Jr.), Washington Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 1957, *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 470.
[5] Aharoni (A.) and Shtrikman (S.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1522.
[6] Jacobs (I. S.) and Luborsky (F. E.), Proc. Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, Boston, October, 1956, p. 145 ; *J. Appl. Physics*, 1957, **28**, 467.
[7] Stoner (E. C.) and Wohlfarth (E. P.), *Trans. Roy. Soc.*, London, 1948, **A 240**, 599.
[8] Nesbitt (E. A.) and Williams (H. J.), *J. Appl. Physics*, 1955, **26**, 1217.

DISCUSSION

Mr. Kondorskij (Remark). — It seems that in the case of the long cylinder " nucleation field " is not a suitable expression : we have uniform or non-uniform rotation throughout the sample, and not the local nucleation of an inverse domain.

Mr. Brown. — I should like to point out the close relation between the calculation of the nucleation field and certain calculations in ferromagnetic resonance. If a specimen is subjected to a large constant field and to a small alternating field, the alternating field causes the magnetization at any point to precess about the constant field. If there are no losses, then for certain values of the frequency at given constant field, or for certain values of the constant field at given frequency, the precession can be maintained by an alternating field of zero amplitude ; this is the resonance condition. Now if the resonance calculation is done completely, the algebraically largest resonance field at zero frequency is identically the static nucleation field. This theorem follows directly from the complete partial differential equations and boundary conditions of the resonance problem. But the calculation has never been done completely. Workers in ferromagnetic resonance have tried to avoid mathematical complexities by introducing only such terms as seemed immediately important, by assuming uniform magnetization as long as possible, and so on. Consequently, the relation between their dynamic problem and our static problem has been so completely overlooked that in the present conference, these two topics alone have been selected for simultaneous discussion in different rooms. I hope that the next conference will find them happily united.

Mr. Kaczer. — Every magnetization reversal is a dynamic process and eddy current have to be considered especially for stability considerations. I think that without taking into account this fact, the stability conditions are not quite correct.

Mr. Shtrikman. — I think this is right in principle. However the experiment shows us that for low enough frequencies, the magnetization curves are to a good approximation independent of frequency. This indicates that one can then neglect the effect of eddy currents.

Mr. Hoselitz. — The present paper and similar treatments consider cylindrical bodies. There exists evidence presented at Boston in 1957 that in the case of changes of magnetization by rotation in thin films, this rotation is not always coherent. It appears to me, that processes of changes of magnetization in thin films are of great importance and I wonder whether calculations of critical fields of magnetization reversal by non-ordered rotation in thin films could be made or are being considered.

Mr. Shtrikman. — I would like to point out that according to our calculations the magnetization changes in thin films by rotation in unison because of the negligible demagnetization energies involved. No domains should exist in ideal thin films ; probably the introduction of defects might account for their experimental appearance.

Mr. Bates. — In dealing with thin films I would suggests that the authors consider the Bitter figures obtained by Šur on very thin films of silicon-iron, which show that Néel spikes persist in an extraordinary way.

Mr. Shtrikman. — I am aware of that, but, as I said, we unfortunately cannot get any domain walls in our calculations for ideal films. They might be obtained when the theory is extended to films with defects. We have started some work along these lines, but the calculations are quite involved.

SOME MAGNETIC PROPERTIES OF DILUTE FERROMAGNETIC ALLOYS

By W. SUCKSMITH,

Department of Physics, The University, Sheffield, England.

Résumé. — L'auteur avait déjà fait, en 1955, des expériences dans le domaine des propriétés magnétiques d'alliages ferromagnétiques dilués, précipités de solutions solides dans des matrices non-ferromagnétiques. Ce processus a pu être suivi depuis l'état initial superparamagnétique jusqu'à la formation d'agrégats monodomaines et multidomaines, et les mesures magnétiques ont pu être mises en relation avec la croissance des particules. Au cours des travaux exposés, le champ des recherches a été étendu par la production de précipités où des déviations de la forme sphérique sont provoquées par étirage à froid d'alliages appropriés. Les mesures magnétiques prises sur les spécimens ainsi obtenus sont susceptibles de démontrer la distribution de forme, de dimension et de structure des particules. Il est démontré que le champ magnétique inverse nécessaire pour annuler la rémanence peut constituer un paramètre supplémentaire utile. Des microphotographies des spécimens démontrèrent que, dans les trois cas étudiés, les précipités des spécimens de coercivité maxima étaient plus grands que ceux que l'on pourrait compter obtenir de particules à domaine simple. Les expériences se poursuivent.

Abstract. — Previous experiments (1955) have been carried out by the author on the magnetic properties of precipitates of dilute ferromagnetic alloys precipitated from solid solutions in non-ferromagnetic matrices. This process could be followed from the initial stages of superparamagnetism through single to multi-domain size of the aggregates, and the magnetic measurements correlated with particle growth. In the present communication, the work is extended to the production of precipitates in which departure from spherical shape is produced by cold drawing of suitable alloys. Magnetic measurements on the anisotropic specimens so produced are shown to give evidence for the distribution of particle shape, size and structure. The reverse magnetic field required to reduce the remanence to zero is shown to be an additional useful parameter in these determinations. Microphotographs of the samples showed that in all three cases the precipitates of the specimens of maximum coercivity were larger than would have been expected from single domain particles. Experiments are being continued.

Introduction. — Considerable information regarding the magnetic properties of small particles has been obtained by studying a simple model consisting of small amounts of the ferromagnetic elements dispersed in a non-magnetic matrix. Such a system may be realised by the precipitation of small ferromagnetic regions in alloys by annealing super-saturated solid solutions. Such solid solutions of a ferromagnetic and a non-ferromagnetic element should have a low solubility limit for the ferromagnetic element so that interaction between the ferromagnetic elements does not occur. Thus, a detailed investigation of the variation of the magnetic properties of copper rich copper-iron and copper-cobalt alloys with annealing after quenching was carried out by Bate, Schofield aud Sucksmith [1]. After quenching these alloys, which contained from 0 to 2 % of the ferro-magnetic constituent, were not ferromagnetic. With continued annealing, ferromagnetism developed and the coercivities increased to maximum values of 250 Oe and 400 Oe for the Co-Cu and Co-Fe alloys respectively, at which stage the largest proportion of regions behaving as single domains was present. The formation of multidomain particles by further precipitation was accompanied by a decrease in the coercivity of the alloys.

Although the maximum coercive forces observed were relatively small, it was found that the reverse field required to reduce the remanence to zero was usually greater than 1 000 Oe and often as high as 1 500 Oe. In ordinary ferromagnetic materials, this reverse field (H_r) is usually not more than about 30 % more than the coercive force (H_c). A high value of the ratio may be taken to indicate that the hysteresis loop is the resultant of both high and low coercivity contributions. Furthermore, the ratio of the remanent magnetisation to the saturation value provides information concerning the distribution of the magnetization vectors amongst the contributing particles.

The work described here deals with three dilute ferromagnetic alloys consisting of iron in copper, nickel in gold and cobalt in copper. In order to modify the shape and orientation of the domains, suitable specimens of the alloys were cold drawn, the magnetic properties being investigated at various stages of reduction, by cutting out specimens in the form of discs whose planes were parallel to the direction of drawing.

Experimental results. — Cast bars of the alloys were prepared and bulk annealed at 1 000 °C followed by quenching, and this procedure repeated

on the discs prior to the initial magnetic measurements given in the tables.

(*a*) Copper-Iron Alloys. — Copper-iron alloys were investigated çontaining 0.5 %, 1.0 % and 2.0 % by weight of Iron.

Table I shows the effect of heat treatment at 650 °C on H_c and H_r.

TABLE I

Annealing time in hours	H_c 2	H_c 5	H_c 12	H_r 2	H_r 5	H_r 12
1/2 % Fe-Cu	320	390	160	750	450	530
1 % Fe-Cu	420	480	290	800	820	650
2 % Fe-Cu	180	210	100	660	830	1 250

The effect of cold drawing on the magnetic properties of alloys which had been heat treated for periods of 2,5 and 12 hours at 650 °C after quenching was studied and a summary of the observed effects for a typical 1 % alloy is given in table II. Cold drawing of quenched alloys produced only small changes in the magnetic properties, particularly in so far as no anisotropy developed.

After the heat treatment it was found that even small reductions in cross sectional area, e.g. 20 %, produced very great increases in both the remanence and the saturation intensity of these alloys. As seen in the appropriate columns of table II, the percentage increase in both σ_{rP} and σ_{rN} was greatest for the initial reductions, changing little after about 60 %. This shows that considerable increase in the ferromagnetism has occurred, due to the transformation of the γ iron into the α form by cold work. In addition to this, the cold drawing produced a highly anisotropic state with the coercive force parallel to the direction of drawing being very much greater than in the perpendicular direction.

Although H_{cN} was hardly affected by continued reduction the effect on H_{rN} was wery similar to that on the value of H_{rP}. However, the magnitude of the effect of cold drawing on H_r was much smaller than on H_{cP}, suggesting that cold drawing only has a small effect on shaping the initial ferromagnetic precipitate and that the high coercive forces are due to orientation of the new ferromagnetic material.

The ratio σ_{rN}/σ_s decreased with cold work, whereas the ratio σ_{rP}/σ_s increased, until, with 90 % reduction, a value approaching unity was produced. These results support the evidence from the values of H_c and H_r that rotation of the precipitate without much change in shape is taking place.

TABLE II

The variation of magnetic properties of a 1 % Iron-Copper alloy with cold drawing after 5 hours heat treatment at 650°

Diam.	% Red		H_{rP}	$\frac{H_{rP}}{H_{cP}}$	H_{cN}	H_{rN}	$\frac{H_{rN}}{H_{cN}}$	σ_{rP}	σ_{rN}	σ_s	$\frac{\sigma_{rP}}{\sigma_s}$	$\frac{\sigma_{rN}}{\sigma_s}$
8	0	486	820	1.7	486	820	1.7	0.0495	0.0495	0.112	0.44	0.44
7	24	480	630	1.3	280	640	2.3	0.272	0.102	0.462	0.59	0.22
6	44	850	1 000	1.2	550	1 150	2.1	0.529	0.197	0.775	0.68	0.25
5	61	950	1 250	1.3	460	1 150	2.5	0.705	0.179	0.933	0.76	0.19
4	75	1 110	1 300	1.2	430	1 200	2.8	0.820	0.146	1.04	0.79	0.14
3	86	1 265	1 380	1.1	410	1 390	3.4	0.910	0.152	1.06	0.86	0.14
2.12	94	1 170	1 260	1.1	300	1 160	3.9	0.973	0.125	1.06	0.92	0.12

H_{cP} : Coercivity parallel to the direction of drawing.
H_{cN} : Coercivity perpendicular to the direction of drawing.
H_{rP} : Reverse field required to reduce remanence to zero parallel to drawing.
H_{rN} : Reverse field required to reduce remanence to zero perpendicular to drawing.
$\sigma_{rN}(\sigma_{rP})$: Remanence perpendicular (parallel) to direction of drawing.
σ_s : Saturation intensity.

Of the possible causes of the changes in magnetic properties, the evidence points towards the following explanation. Before cold work, there is a considerable amount of face-centred iron which is coherent with the copper rich matrix. During the drawing process, these copper rich grains, and probably those coherent with them, are turned into the direction of drawing and at the same time the iron rich grains are transformed into the body centred cubic phase, so that finally we have ferromagnetic grains most of which have been elongated to a greater extent than prior to drawing. At the same time, most of these have their long axes along the direction of drawing.

b) Copper-Cobalt Alloys. — Similar experiments were carried out on copper-rich copper-cobalt alloys containing 1 %, 1,5 %, and 4 % cobalt. Drawing after heat treatment was also studied.

As seen in table III the values of the ratio H_r/H_c were very high suggesting that single domain behaviour is involved in the high values of

TABLE III

THE VARIATION OF MAGNETIC PROPERTIES WITH HEAT TREATMENT AT 350 °C OF A 1 % COPPER-COBALT ALLOY

TIME (HOURS)	H_c	H_r	$\frac{H_r}{H_c}$	σ_r	σ_s	σ_r/σ_s
4	90	920	10	0.0009	0.0250	0.036
8	103	920	8.9	0.0014	0.0275	0.051
22	112	890	8.0	0.0023	0.0400	0.058
45	125	900	7.2	0.0031	0.0450	0.061
93	112	890	7.9	0.0036	0.0700	0.052

H_r, and also that a considerable number of the precipitated regions were magnetically soft, having low coercivities. Particles the size of which is either less than, or much greater than, single domain size constitute "soft" regions. Such regions will also be associated with the very low values of σ_r/σ_s which indicates a large proportion of reversible magnetization.

The results of cold drawing on a 1 1/2 % cobalt-Copper alloy are shown in table V. Before drawing, the specimens were magnetically isotropic with low values of H_c and high values of H_r. The drawing produces virtually no change in either the coercivity, nor the value of the field required to reduce the remanence to zero, irrespective of the direction concerned. The values of the saturation intensity show that no further precipitation occurred with successive cold work, the difference between σ_{rP} and σ_{rN} being the only form of magnetic anisotropy observed for these alloys, though there is certainly indication of greater irreversibility in the drawing direction. Microscopic examination of specimens which had been polished and etched showed that cold drawing did not appreciably affect the shape of the smaller particles, but the larger particles were elongated in the direction of drawing.

For such small amounts of cobalt as were involved in the alloys studied here it is not possible to obtain an X-ray determination of the structure of the precipitated regions. Although the evidence is in favour of the structure of the precipi-

TABLE IV

THE EFFECT OF COLD DRAWING ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF A 1 1/2 % COBALT-COPPER ALLOY AFTER 46 HOURS HEAT TREATMENT AT 400 °C

DIAM. MM	% RED.	H_{cP}	H_{rP}	$\frac{H_{rP}}{H_{cP}}$	H_{cN}	H_{rN}	$\frac{H_{rN}}{H_{cN}}$	σ_{rP}	σ_{rN}	σ_s	$\frac{\sigma_{rP}}{\sigma_s}$	$\frac{\sigma_{rN}}{\sigma_s}$
8	0	26	700	27	26	700	27	0.014	0.014	0.450	0.031	0.031
7	24	18	675	39	18	790	44	0.007	0.0077	0.320	0.022	0.024
6	44	17	800	47	14	670	47	0.0038	0.0031	0.240	0.014	0.013
5	61	21	500	24	25	890	35	0.0066	0.0029	0.225	0.029	0.013
4	75	17	700	41	18	725	40	0.0072	0.0031	0.260	0.028	0.012
3	86	23	700	30	25	730	29	0.0080	0.0028	0.250	0.032	0.011

tated regions being face-centred cubic, the possibility of it being hexagonal still exists. The two most interesting features of the magnetic properties of the alloys were the high values of H_r/H_c and the low values of σ_r/σ_s. Considering the former, while any one of the three forms of anisotropy may give contributions sufficiently high to explain the low H_c values, it is not easy to explain the values of H_r. However, these high values may be explained by assuming that a small amount of the precipitate consists of single domain hexagonal cobalt regions from which quite considerable contributions to the H_c valus may arise from crystal anisotropy. Since the hexagonal basal plane tends to lie along the drawing direction for many hexagonal metals, this will tend to enhance the contribution to the coercivity from this source. Furthermore, as the coercive force of a random assembly of single domain cobalt particles having an axial ratio of only 1.2 may be as high as 600 Oe, a certain contribution is almost inevitable due to shape. If the remainder of the precipitate is magnetically soft, this might account for the effect of the low values of σ_r on the value of H_r. The fact that the remanence along the direction of drawing is somewhat higher than the corresponding value in a perpendicular direction points to shape factor caused by drawing. Owing to the low disregistry of the two precipitates, it would appear likely that elongation of the particles might be a more important factor than for the case of the copper iron system.

c) GOLD-NICKEL ALLOYS. — Similar investigations were made on gold rich gold-nickel containing 6 % and 9 % by weight of nickel.

Although microscopic examination of specimens after polishing and etching showed the particles to be approximately spherical with sizes varying from much below to well above the critical single domain sile, very small deviations from spherical shape are sufficient to give coercivities $\sim$ 100 Oe. Contributions to this low value of the coercivity

may arise from all three forms of anisotropy. Furthermore, as seen in the work ofMeikel john, only very small amounts of the low coercivity regions are required to give a value of 1.3 for H_r/H_c.

TABLE V

THE VARIATION OF MAGNETIC PROPERTIES WITH TIME OF HEAT TREATMENT AT 350 °C OF A 9 % GOLD-NICKEL ALLOY

TIME (HOURS)	H_c	H_r	$\frac{H_r}{H_c}$	σ_r	σ_s	σ_r/σ_s
2	210	400	1.90	0.0004	0.010	0.040
4	235	410	1.75	0.0010	0.012	0.083
8	275	410	1.50	0.0025	0.014	0.180
16	285	385	1.30	0.0263	0.068	0.390
32	295	360	1.20	0.1180	0.285	0.410
64	230	280	1.20	1.350	2.900	0.470

As seen in table V the values of σ_r/σ_s increase from a very low value to values around 0.5 with extended heat treatment. This is in agreement with the value of $\sigma_r/\sigma_s = 0.5$ predicted by Stoner and Wohlfarth for a random assembly of single domain particles.

The results of cold drawing an alloy of maximum coercive force are given in Table VI.

The first cold drawing of the alloys resulted in increased values of both H_c and H_r both parallel and perpendicular to the direction of drawing with a decrease on further reduction. H_{cN} was always greater than the corresponding value of H_{cP}, the difference at their peak values being about 150 Oe. It is probably significant that with maximum cold work these parameters returned almost to their original values.

Although no appreciable change was observed in the values of the saturation intensity during cold drawing, the values of σ_{rP}/σ_s and σ_{rN}/σ_s showed slight changes towards a preponderance in the direction of drawing. It is known that both the [100] and [111] directions tend to align along the direction of drawing for face-centred cubic material, the proportions following one particular direction varying from one metal to another. The effect of drawing will therefore tend to change from a random distribution to that given above. If the proportions are of the same order of magnitude then the new distribution will show no particular preponderance for any crystal axis to lie either parallel or perpendicular to the drawing direction, i.e. apparent isotropy.

TABLE VI

THE EFFECT OF COLD DRAWING ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF A 9 % GOLD-NICKEL ALLOY AFTER 30 HOURS HEAT TREATMENT AT 350°C

DIAM. MM	% RED	H_{cP}	H_{rP}	$\frac{H_{rP}}{H_{cP}}$	H_{cN}	H_{rN}	$\frac{H_{rN}}{H_{cN}}$	σ_{rP}	σ_{rN}	σ_s	$\frac{\sigma_{rP}}{\sigma_s}$	$\frac{\sigma_{rN}}{\sigma_s}$
8	0	305	410	1.3	305	410	1.3	0.186	0.186	0.440	0.42	0.42
7	24	490	890	1.8	645	735	1.1	0.121	0.279	0.520	0.23	0.54
6.5	34	450	800	1.8	605	690	1.1	0.108	0.208	0.400	0.27	0.52
6.0	44	430	685	1.6	570	675	1.2	0.156	0.256	0.490	0.32	0.52
5.5	53	385	585	1.5	510	605	1.2	0.212	0.226	0.550	0.39	0.49
4.5	69	365	570	1.5	515	630	1.2	0.182	0.307	0.610	0.30	0.50
4.0	75	305	444	1.4	410	540	1.3	0.242	0.236	0.570	0.42	0.41
3.0	86	295	485	1.6	450	575	1.3	0.142	0.202	0.450	0.32	0.45
2.1	93	300	400	1.3	350	500	1.4	0.257	0.190	0.530	0.48	0.36

Disregistry. — The maximum coercive forces observed for these three alloy systems suggest that the values of the coercive forces are associated with large disregistry. The values of $H_{c\ max}$ and the corresponding disregistry values are given in Table VII.

TABLE VII

	$H_{c\ max}$	DISREGISTRY
Fe-Cu (1 %)	480 Oe	25 %
Co-Cu (1,5 %)	150 Oe	1.5 %
Mi-Au (6 %)	325 Oe	10 %

As discussed by Geisler [2] large disregistry leads to a tetragonal structure as opposed to a simple cubic structure for coherent growth of the precipitate. In these alloys this causes large internal strains and larger values of the crystal anisotropy constants than observed for simple cubic material.

Further measurements are in progress.

REFERENCES

[1] BATE (G.), SCHÖFIELD (D.), and SUCKSMITH (W.), *Phil. mag.* 1955, **46**, 621.
[2] GEISLER (A. H.), *Rev. mod. Phys.*, 1953, **25**, 316.

DISCUSSION

Mr. Bozorth. — Have measurements of magnetic properties been made at temperatures above or below room temperature ? The obvious reason for making such measurements is to find out if the maximum in the curve of H_c vs. time of heat-treatment will shift in the way expected for fine particles.

Mr. Sucksmith. — On account of technical diffi-

culties our initial experiments have been at room temperature, but we are fully conscious of the advantage of varying the temperature and are in process of extending the results to low temperature.

M. Weil. — Le fer est-il α ou γ ?

Mr. Sucksmith. — During the cold work the amount of α iron increases to about 10 fold. I should think that after drastic cold work these will be little γ iron left.

Mr. Jacobs. — In regard to Pr. Sucksmith measurements on the Cu-Co system, I would like to add some results obtained by Livingston and Becker of our laboratory (Trans. AIME, to appear 1958). They measured the anisotropy produced by known amounts of compression or extension in an alloy containing the Co-rich precipitate. They find that the magnitude and temperature dependence of this anisotropy can be brought into quantitative agreement with a model which assumes that the precipitate particles have a shape anisotropy equal to that obtained from homogeneous deformation of both matrix and precipitate. This relation holds only for the initial stages of the deformation.

M. Weil. — Nous avons montré l'an dernier (Low temp. conf. Madison) que le cobalt précipité était cubique.

Mr. Sucksmith. — If the cobalt is face centred then Dr. Jacobs explanation of the high ratio H_r/H_c would be more likely to be the correct one.

Mr. Jacobs. — The high values of the ratio H_r/H_c in the Cu-Co alloy are not hard to understand when one considers the mixture of hysteresis loops for the shape-anisotropic single domain Co precipitates and the " loops " for the superparamagnetic precipitates. The latter have a very high initial susceptibility when the particles are large, but still subject to thermal fluctuations.

Mr. Sucksmith. — I would agree if one could explain why the very high value of the ratio H_r/H_c appears independent of the cold work and heat treatment. I should have thought that some of the superparamagnetic particles would decrease the value of the ratio H_r/H_c a little.

REMANENT MAGNETIZATION OF FINE PARTICLES

By E. P. WOHLFARTH,
Department of Mathematics, Imperial College, London, England.

Résumé. — On passe en revue quelques calculs de l'aimantation rémanente des grains fins. D'abord, on a calculé la rémanence après saturation en posant en prémisse diverses anisotropies. Puis on discute les courbes de rémanence acquises après application des champs directs ou alternatifs et on met en valeur quelques relations entre ces courbes.

Abstract. — A brief review is given of some calculations of the remanent magnetization of fine particles. The remanence after previous saturation has been calculated for a number of different types of anisotropy. A discussion is also given of remanence curves attained after application of D. C. or A. C. fields, and relations between such curves are pointed out.

1. **Introduction.** — The theory of the magnetic properties of single domain particles is now well known, and it is recognized that it can give at least a qualitative explanation of a wide range of experimental facts. More recently efforts have been made to extend and generalize the theory ; these extensions include, among others, discussions of particle interactions, variations of anisotropy, thermal fluctuations and multidomain and incoherent rotation effects. Although all these factors are doubtless important, the theory has as a result become so complicated that it is often difficult to make any physically significant deductions. It seems worth while, therefore, to return to the original theory and to calculate from it as much as possible. By comparing the results of such calculations with experiment, it should be possible to obtain some information, from the deviations which are usually observed, about the importance of the various complicating factors just mentioned.

Calculations of this type have been carried out for the remanent magnetization and related properties. Apart from the fact that such calculations are quite straightforward, the remanence of fine particles is important practically, for permanent magnet alloys, powder magnets, magnetic tapes, rock inclusions and thin films. As shown below, calculations of remanence are also possible for particles with mixed anisotropies, constituting a further extension of the theory.

2. **Saturation remanence ; mixed anisotropies.** — For single domains with uniaxial anisotropy, the reduced remanent magnetization after previous saturation, $j_R = I_R/I_0$, is given by $j_R = 1/2$ for random and $j_R = 1$ for aligned particles. For random particles with cubic symmetry Gans' calculations give $j_R = 0.831$ or 0.866 if the anisotropy constant K has positive or negative values respectively. Wohlfarth and Tonge [1] have now generalized these results in two respects. Firstly, calculations of j_R have been made for particles with n equispaced equivalent easy directions of magnetization in a plane (such as occurs in haematite and some mixed hexagonal ferrites) ; it was found that j_R for a random assembly increases with n as

$$j_R = \frac{1}{4} n \sin (\pi/n). \tag{1}$$

A similar discussion for n easy directions arranged regularly in space also shows an increase with n. Secondly, the remanent magnetization for particles with mixed unequal anisotropies was calculated. The case of two uniaxial anisotropies, characterized by values of the constants K_1 and K_2 and of the angle β between the two axes, was considered on the basis of two alternative expressions for the anisotropy energy, as dependent on the angle ψ between I_0 and the K_1 axis, viz.

$$E_A^{(1)} = K_1 \sin^2 \psi + K_2 \sin^2 (\beta - \psi), \tag{2}$$

$$E_A^{(2)} = E_A^{(1)} + \sqrt{(K_1 K_2)} \sin^2 \beta \sin^2 \psi \sin^2 (\beta - \psi).$$

With $E_A^{(1)}$, $j_R = 1/2$ for a random assembly ; with $E_A^{(2)}$, which includes a fourth order as well as a second order term, j_R is also close to $1/2$ unless β is large and K_1/K_2 close to 1, when j_R may increase towards a maximum value $1/\sqrt{2}$; for a random variation of β, $j_R \to 0.550$. Calculations on the basis of (2) have also been performed for coercive force but the results can not yet be reported.

Tonge and Wohlfarth [2] have also investigated the case of mixed uniaxial and cubic anisotropies, the former being characterized by an anisotropy constant s, the latter by K(+ or —), as well as by the direction cosines with respect to the cube axes of I_0 (α, β, γ) and the s-axis (l, m, n). The anisotropy energy was taken to be

$$E_A = K(\alpha^2 \beta^2 + \beta^2 \gamma^2 + \gamma^2 \alpha^2) - s(\alpha l + \beta m + \gamma n)^2. \tag{3}$$

To calculate j_R the stationary values of E_A have to be obtained, and this was found to be virtually impossible generally. By considering the special cases $[lmn] = [100]$, $[110]$, $[111]$ (K + or —) and the general case roughly, it could, however, be established with some certainty that j_R for a random assembly only differs significantly from 1/2 if $s/|K|$ is less than $\mu_c \sim 1$.

3. **Remanence curves.** — The remanent magnetization considered above is that acquired after previous saturation. If a previously demagnetized assembly is subject to a field H insufficiently large for saturation, it is possible to define a remanence curve $I_R(H)$. This was calculated some years ago [3] for random uniaxial particles for which $j_R(h) = 0$ for $h \leqslant 1/2$, $j_R(h) = 1/2$ for $h \geqslant 1$, where h is the usual reduced field. The $I_R(H)$ curve is distorted by effects such as anisotropy variations. [3] Measurements of such curves (which are straightforward using Van Oosterhout's apparatus [4]) can give valuable information about the properties of particle assemblies.

Recently Wohlfarth [5] has derived simple relations between $I_R(H)$, $I_D(H)$ and $I'_D(H)$ curves for uniaxial particles, the relations being valid whatever the degree of orientation and whatever the anisotropy variations. Here $I_D(H)$ is the remanent magnetization attained after the previous acquisition of a remanence in a field H_0, say, followed by the application of a direct reverse field H. Also $I'_D(H)$ is acquired after application of a decreasing A. C. field [6], [7] with initial amplitude H. The relations are

$$I_D(H) = I_R(H_0) - 2I_R(H), \quad H < H_0, \quad (4)$$

$$I_D(H) = -I_R(H) \quad , \quad H > H_0, \quad (4)^*$$

$$I'_D(H) = I_R(H_0) - I_R(H) \, , \quad H < H_0, \quad (5)$$

$$I'_D(H) = 0 \quad , \quad H > H_0. \quad (5)^*$$

Johnson [8] has made preliminary tests, which he is extending, of these relations, using γFe_2O_3 powders and with $H_0 \to \infty$. The agreement with (4) is not unreasonable but with (5) it is rather poor, raising many interesting problems. Rimbert [7] has carried out A. C. demagnetization measurements on Fe_3O_4 powders, and again the agreement with (5) is not good. However, relation (5)* is approximately verified ; this result may presumably be derived more generally and is mentioned, for example, by Néel [9]. Kondorskij [10] derived relation (4) many years ago for an assembly of long parallel cylinders ; it is now seen that these relations have a wider applicability. From [4], also, the " remanence coercivity " H_R may be defined as

$$I_D(H_R) = 0, \quad \text{i.e.} \quad I_R(H_R) = \frac{1}{2} I_R(H_0) \, ; \quad (6)$$

measurements of H_R, and particularly the ratio H_R/H_c, where H_c is the normal coercivity, may give valuable information about such matters as the variations of the anisotropy. For random non-interacting uniaxial particles with constant anisotropy, it is found that, for $H_0 \to \infty$,

$$H_R/H_c = 1.094 \, ; \quad (7)$$

anisotropy variations tend to increase this ratio [11], [12].

4. **Other results.** — Other relevant results are concerned with the anhysteretic remanent magnetization which has been discussed in a simple manner [13], has often been measured and has some relevance in magnetic tape recording [14]. The effects of thermal fluctuations on the remanence and particularly the thermoremanence have been fully discussed by Néel [9] in relation to rock magnetism.

I am indebted to Dr. C. E. Johnson for advance information about his measurements.

REFERENCES

[1] Wohlfarth (E. P.) and Tonge (D. G.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 1333.
[2] Tonge (D. G.) and Wohlfarth (E. P.), *Phil. Mag.*, 1958, **3**, 536.
[3] Wohlfarth (E. P.), *Research*, 1955, **8**, S 42.
[4] Van Oosterhout (G. W.), *Appl. Sc. Research*, B, 1956, **6**, 101.
[5] Wohlfarth (E. P.), *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 595.
[6] Johnson (C. E.) and Brown (W. F.), *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 313, 1699.
[7] Rimbert (F.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1956, **242**, 890.
[8] Johnson (C. E.), private communication (see 6).
[9] Néel (L.), *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99.
[10] Kondorskij (E.), *J. Phys.*, U. S. S. R., 1940, **2**, 161.
[11] Bate (G.), Schofield (D.) and Sucksmith (W.), *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 621.
[12] Haigh (G.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 877.
[13] Wohlfarth (E. P.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 719.
[14] Westmijze (W. K.), *Philips Res. Rep.*, 1953, **8**, 245.

DISCUSSION

Mr. Vonsovskij. — I want to draw attention to the work of Šur and Abel (*Izv. Akad. Nauk.* S. S. S. R., *Ser. Fiz.*, 1952, **16**, 703), in which they investigate the magnetic structure at remanence of a ring-shaped Fe-Si monocrystal. The observation of Bitter-Akulov powder patterns has shown that the difference between the calculated J_r and the true J_r is due to the fact that the real domain structure has not been taken into account.

Mr. Wohlfarth. — My calculations were on magnetically hard small particles with no domain structure. I agree that multidomain effects, i.e. a domain structure of, perhaps, the type mentioned,

may influence the remanent magnetization, but these are very difficult problems.

Mr. Hoselitz. — In some of your diagrams, you have shown experimental values of remanent magnetization higher than that expected without introducing domain interactions.

Do you think that these high values can be explained by taking this interaction into account ?

Mr. Wohlfarth. — Yes, possibly.

M. Néel (remarque). — En introduisant une interaction convenable entre deux grains monodomaines, il est possible d'obtenir une aimantation rémanente négative.

Mr. Sucksmith. — In view of the fact that for many ordinary materials H_r/H_c is round about 1.3 irrespective of the type and magnitude of the anisotropy, is it a fair implication that the difference between the theoretical value of 1.094 is due to interaction ?

Mr. Wohlfarth. — This may certainly be a part of the reason, but for small particle materials the variation of anisotropy (shape, etc.) would seem to be another factor. Again, further experiments directed towards these questions would be of great interest.

Mr. Lee. — I would merely like to suggest that further information about the remanent state might be obtained by simultaneous measurements of the remanent magnetization and remanent magnetostriction.

Mr. Wohlfarth. — Yes, this would be interesting since magnetostriction may be a more sensitive quantity than remanent magnetization. I hope you will carry out such measurements !

THE ANISOTROPY OF VERY SMALL COBALT PARTICLES

By C. P. BEAN, J. D. LIVINGSTON, and D. S. RODBELL,
General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York, U. S. A.

Résumé. — Les mesures de l'anisotropie par les méthodes de torsion et de résonance d'un monocristal de l'alliage Cu-2 % Co ont été effectuées à diverses températures pour mesurer l'anisotropie magnétocristalline des grains monodomaines du Co précipité. L'anisotropie à 4.2 °K est indépendante du rayon du grain entre 21 Å et 77 Å. Ceci est en faveur de l'explication de l'anisotropie par un modèle de champs cristallins. La petite variation de l'anisotropie avec la dimension du grain observée à 300 °K peut être liée à une petite variation de l'aimantation à saturation avec la dimension du grain à cette température.

Abstract. — Torque and ferromagnetic resonance measurements on a single crystal of a copper — 2 % cobalt alloy have been made at various temperatures to determine the magnetocrystalline anisotropy of small single domain particles of precipitated cobalt. The anisotropy at 4.2 °K is found to be independent of particle radius from 21 Å to 77 Å, lending support to a crystal field model of the origin of anisotropy. A slight variation of anisotropy with particle size was observed at higher temperatures, and was related to a slight variation in saturation magnetization with particle size at these temperatures.

The magnetocrystalline anisotropy of bulk materials is observed to vary with temperature as a high power of the saturation magnetization — the tenth and twentieth power for iron and nickel respectively [1]. Thus the change in anisotropy of small ferromagnetic particles as a function of their size may reflect in a sensitive fashion the change in saturation magnetization with size. Although there has been some disagreement [2], [3], there is no evidence for an abnormal saturation magnetization in particles of iron [4], [5] or cobalt [6] down to 15 Å radius. Naive use of the results on thin films [7], [8] would imply an effect much larger than that observed on small particles. There remains, however, the problem that a transition must exist between atomic paramagnetism and the coupled behavior of a many atom particle.

Measurement of the anisotropy of small particles may also yield useful information concerning the origin of anisotropy. There are two basically different approaches to this problem within the framework of a Heitler-London approximation to a solid. The first approach (crystal field) [9], [10], [11] assumes the anisotropy to arise because of the electrostatic environment of a magnetic atom without reference to the magnetism of the adjacent atoms. The second approach (anisotropic exchange) [10], [11], [12] emphasizes the fact that the ordinarily isotropic exchange interaction between magnetic atoms may be modified by the presence of spin-orbit coupling of the initially quenched orbital states to become slightly anisotropic. Consider the anisotropy at absolute zero of one atom of cobalt in an electrostatic environment identical to that of cobalt metal but in which its neighbors are non-magnetic. According to the crystal field picture the anisotropy of this atom is identical to that of the ferromagnetic metal, while in the framework of dominant anisotropic exchange in the ferromagnet, the anisotropy per atom of the single atom case would be much less than in the ferromagnet. We may approach this conceptual experiment by measuring the anisotropy of small particles of cobalt in copper. A spherical particle 20 Å in radius will have approximately 25 % of its atoms on the surface. About one-third of the nearest neighbors of each surface atom are non-magnetic atoms of similar electronic structure and lattice spacing.

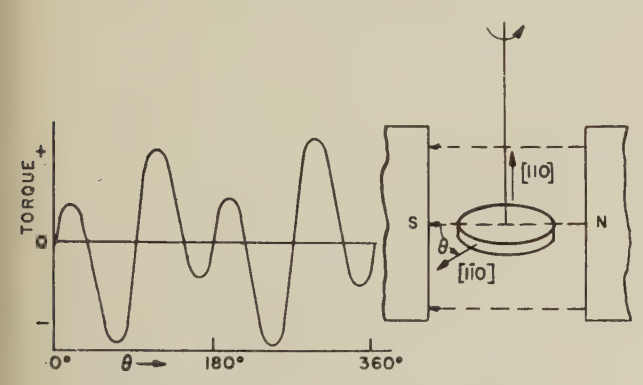
The properties of cobalt-rich single domain particles formed by precipitation in copper have been studied in several laboratories [3], [6], [13], [14], [15]. It has recently been demonstrated that the particles in such alloys are initially equiaxed in shape, fcc in structure and coherent with the lattice of the copper matrix and therefore aligned with each other [13], [16], [17]. When these particles are so small that their direction of magnetization can fluctuate thermally [18] they show a magnetic behavior that has been termed " paramagnetique apparente " [19] or superparamagnetic [20].

Experimental techniques. — A single crystal of 2 % cobalt, balance copper, was grown using the Bridgman technique. From this crystal a sample was prepared in the shape of an oblate spheroid with (110) as the major plane. The major axes were 4.3 mm and 1.2 mm.

The cobalt was retained in solution by quenching into an ice-water mixture from 1 000 °C. Precipitate particles of an average radius of 21 Å, 43 Å, and 77 Å were then produced by aging 15, 150 and

2 400 minutes, respectively, at 600 °C. Aging at 580 °C for 7 minutes produced particles averaging 12 Å in radius.

The magnetocrystalline anisotropy is measured by the standard technique shown in Figure 1*a*. The specimen is rotated in the major principal plane in a uniform magnetic field. The torque is measured with a sensitive torsion balance (1) that can measure torques from 0.06 dyne-cm to 2 000 dyne-cm. The resulting torque shown schematically in figure 1*a*, can be fitted with a nega-



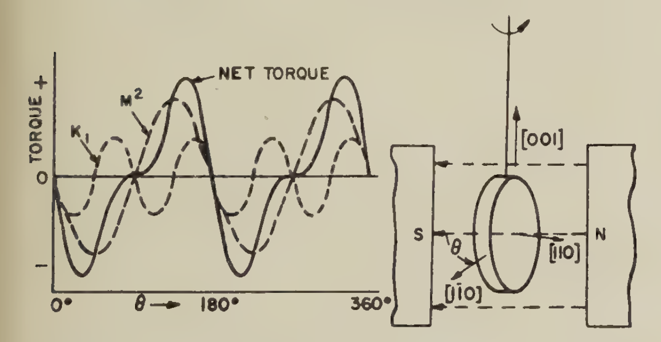


Fig. 1. — The technique employed to determine by mechanical torque measurements the magnetocrystalline anisotropy constant, K_1 and the (magnetization)^2, M^2. In *A* the torque arises from crystal anisotropy alone. In *B* both crystal and shape anisotropies contribute, are separable, and M^2 may be determined.

tive apparent anisotropy constant K_1 ; a K_2 term is unnecessary. This apparent anisotropy constant is a function of field and temperature (e.g. *Fig.* 2). At any given temperature and particle size the apparent K_1 is extrapolated against $1/H$ as shown in figure 3. The value obtained by such an extrapolation to infinite field is characterized as the anisotropy constant appropriate to this temperature and particle size. The validity of the $1/H$ extrapolation may be made plausible by consideration of two impediments to saturation. The first impediment comes from the thermal fluctuations. A simple theory, to be given elsewhere,

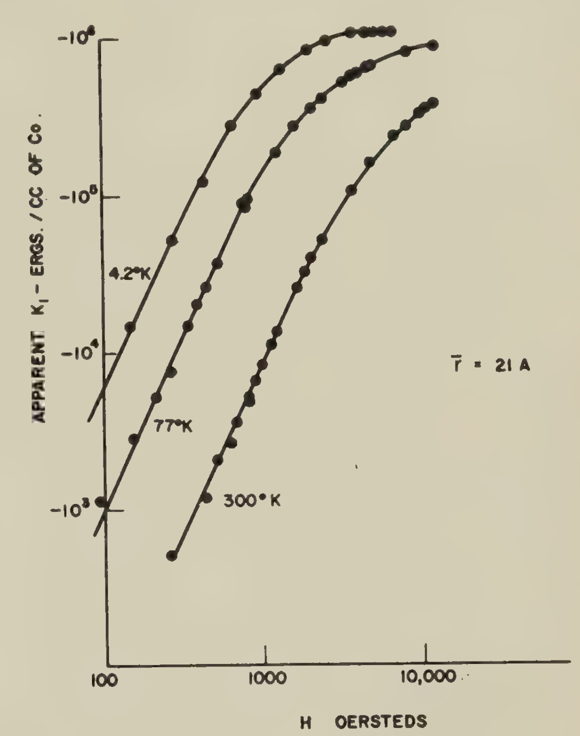


Fig. 2. — Apparent K_1 as determined using Fig. 1-A measurements. The experimental quantity measured directly is K_1 for the sample as a whole. We plot K_1 in terms of the volume of precipitated cobalt.

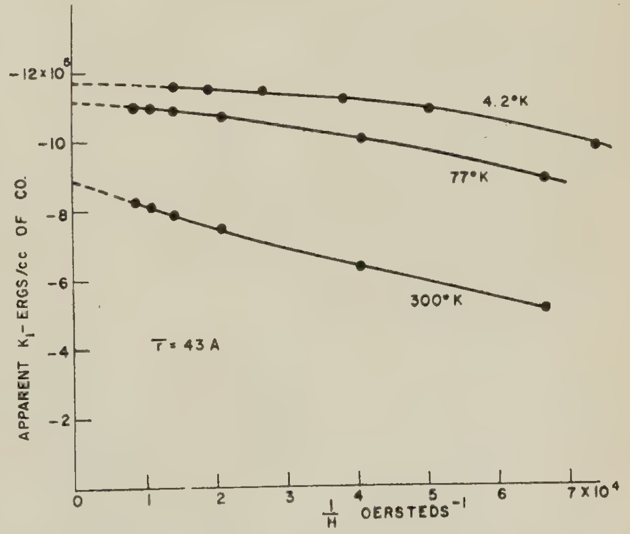


Fig. 3. — The extrapolation to infinite field of the apparent anisotropy constant K_1.

shows that $K(H)/K(\infty) = (I(H)/I(\infty))^{10}$ for this effect, in the approximation that $Kv/kT \ll 1$ where v is the volume of the particle. In the same approximation the magnetization approaches satu-

(1) Designed and constructed under the supervision of F. Luborsky of the Instrument Department, General Electric Company, West Lynn, Massachusetts.

ration by a linear extrapolation against reciprocal field [2], [4], [19], [21]. Another possible impediment is the fact that the particles may have other than cubic anisotropy — for instance, a shape or surface anisotropy [22]. It has been shown [23], [24] that uniaxial anisotropies in cubic array give an apparent cubic anisotropy that vanishes in large fields as $1/H$.

Magnetization measurements are made by rotating the specimen about the [001] direction in the major principal plane of the spheroid. The shape anisotropy gives a term in the torque proportional to the square of the magnetization (M^2) at a given field, and at least in the limit of very high and low magnetizations is given by $L_I = -(V\Delta N M^2(H) \sin 2\theta)/2$, where θ is the angle between the field and the [110] axis as shown in figure 1*b*, V is the volume of the sample and ΔN is the difference between the demagnetizing factors along the major and minor axes. ΔN is 6.4 for our specimen. The crystal anisotropy gives a term $L_K = -(VK_1 \sin 4\theta)/2$. Consequently, the magnetization may be derived by a simple decomposition of the experimental curve as indicated schematically in figure 1*b*. The torque due to magnetization may be extrapolated against $1/H$ to obtain the saturation magnetization. At low fields. for superparamagnetic particles, the sin 2θ term is proportional to the square of the field, thus indicating the the constant initial susceptibility associated with superparamagnetism. This initial susceptibility was used to determine the average particle size [4], [6].

Ferromagnetic resonance measurements were made on the same samples at various temperatures employing standard techniques at 9.2 GHz.

Results and discussion. — Figure 4 plots the primary results of this experiment. (For the 21 Å particles at 300 °K and for the 12Å particles even at 4.2 °K, the $1/H$ extrapolation required was so extreme that an accurate value of anisotropy could not be established, although for the latter the value was apparently between 1.0 and 1.4×10^6 ergs/cc of Co.) The anisotropy at 4.2 °K is seen to be independent of particle size within the accuracy of measurement. A dashed line is drawn to indicate the results to be expected if the surface atoms were assumed to have an anisotropy equal to 90 % of that of the interior atoms. Thus we infer that the anisotropy of the surface atoms is identical (within 10 %) to that of the volume atoms. This supports the crystal field origin of the anisotropy. As pointed out by Van Vleck and emphasized by Yosida and Tachichi, there are certain theoretical difficulties with this picture. The experimental result, however, should encourage reexamination of this problem.

At higher temperatures there is a small but noticeable decrease in the extrapolated anisotropy as the particle size is made smaller. The anisotropy at 300 °K extrapolated to infinite particle size is

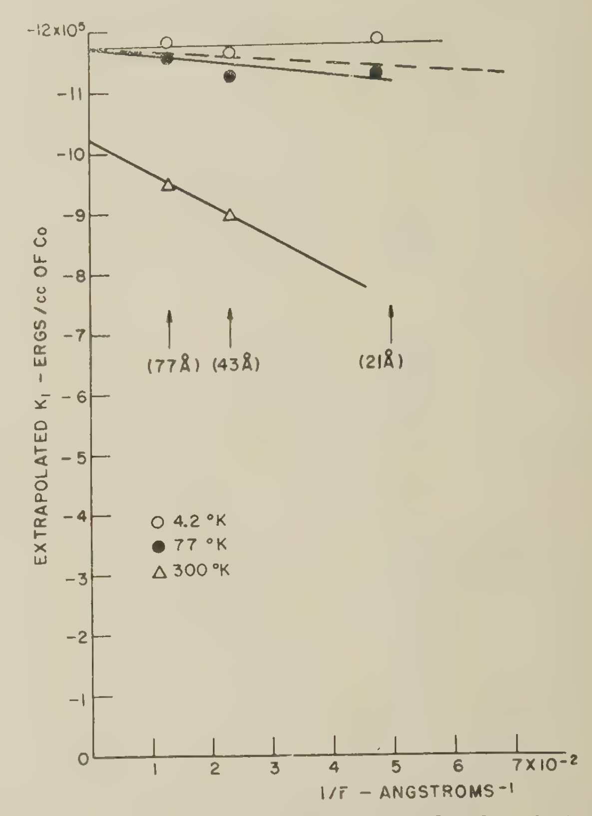


Fig. 4. — Dependence of the extrapolated anisotropy constant K_1 upon particle size for the indicated temperatures. The dotted line shows the dependence expected if the surface atoms have 90 % of the crystal anisotropy of volume atoms.

seen to be about 13 % less than its value at 4.2 °K. Bulk hexagonal cobalt is variously reported [25], [26], [27] to change its saturation magnetization 1.3 % to 1.7 % in the temperature interval 0 °K to 293 °K. Since the temperature dependence of the saturation magnetization of face-centered cobalt is expected to be close to that of the hexagonal phase [28], the change in anisotropy with temperature is in fair accord with a tenth power dependence of anisotropy upon saturation magnetization. Extension of these arguments to the change of anisotropy with particle size would suggest that 43 Å cobalt particles at 300 °K have a saturation magnetization only 1 %-2 % less than that of the bulk material at the same temperature. If this inference be correct, this result places much closer limits upon the striking independence of saturation with particle size found earlier [6].

Direct measurements of the saturation magnetization at 4.2 °K gave identical results (± 2 %) for

the samples with average radii 21 Å, 43 Å and 77 Å.

Table 1 shows a comparison of the results found by torque and resonance measurements. The

TABLE I

COMPARISON OF MECHANICAL TORQUE AND FERROMAGNETIC RESONANCE OBSERVATIONS ON THE SAME SPECIMEN

	Mechanical torque			Ferromagnetic resonance		
Temp. °K	$-\left(\frac{K_1}{M_S}\right)_\infty$	$-\left(\frac{K_1}{M_S}\right)_{3kOe}$	$-\frac{K_2}{M_S}$	$-\frac{K_1}{M_S}$	$-\frac{K_2}{M_S}$	g
	± 17 Oe	± 17 Oe	Oe	± 25 Oe	± 25 Oe	± .03
			$\bar{r} = 77$ Å			
300	678	668	—	725	60	2.07
77	833	805	—	845	170	2.05
4.2	846	813	—	850	200	2.05
			$\bar{r} = 21$ Å			
300	—	56	—	60	— 7.2	2.09
77	800	360	—	610	31	2.05
4.2	842	730	90 ± 90	—	—	—

values for K_2 reported reflect the relative sensitivity of resonance measurements to higher order terms. At 4.2 °K the results are identical. This shows that the torque measurements, which measure an average, are not weighted by a small portion of material with very large anisotropy. The lack of coincidence of the apparent anisotropies at higher temperatures is not unexpected but cannot be discussed here due to space limitations.

Conclusions. — 1. The cubic magnetocrystaline anisotropy of the face-centered cobalt-rich precipitate in the alloy 2 % cobalt-copper is $-1.17 \pm .02 \times 10^6$ ergs/cc of Co at 4.2 °K and is independent of the particle radius from 21 Å to 77 Å.

2. These data suggest that the origin of magnetocrystalline anisotropy is to be found in the influence of the electrostatic environment of the cobalt atom rather than in anisotropic exchange interaction.

3. Saturation magnetization measurements of the alloy at 4.2 °K are identical (± 2 %) for particles of 21 Å, 43 Å and 77 Å in radius.

4. From the change of anisotropy with particle size at room temperature, it is inferred that at 300 °K the saturation magnetization of 43 Å particles is 1 %-2 % less than that of the bulk material.

5. Torque and resonance measurements of the anisotropy give identical results at low temperatures but deviate slightly from one another at elevated temperatures.

BIBLIOGRAPHY

[1] e.g., Zener (C.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1335.
[2] Mayer (A.) and Vogt (E.), *Z. Naturforsch.*, 1952, **7a**, 334.
[3] Knappwost (A.), *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 1957, **12**, 30, Professor Knappwost has informed us privately that his views have undergone some revision since this publication.
[4] Bean (C. P.) and Jacobs (I. S.), *J. Appl. Physics*, 1956, **27**, 1448.
[5] Luborsky (F.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 40.
[6] Becker (J. J.), *Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs*, 1957, **209**, 59.
[7] Klein (M. J.) and Smith (R. S.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 378.
[8] e.g., Crittenden (E. C.) and Hoffman (R. W.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 310.
[9] Bloch (F.) and Gentile (G.), *Z. Physik*, 1931, **70**, 395.
[10] Yosida (K.) and Tachichi (M.), *Progr. Theoret. Phys.*, 1957, **17**, 331.
[11] Carr (W. J., Jr.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1158 ; *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 436.
[12] VanVleck (J. H.), *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1178.
[13] Weil (L.), Gruner (L.) and Deschamps (A.). *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2143. Weil (L.) and Conte (R.), Madison Conference, 1957 (to be published).
[14] Mitui (T.), Review article to be published in *J. Phys. Soc.*, Japan.
[15] Bate (G.), Schofield (D.) and Sucksmith (W.), *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 621.
[16] Bean (C.), Livingston (J.) and Rodbell (D.), *Acta Met.*, 1957, **5**, 682.
[17] Rodbell (D. S.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 311.
[18] Néel (L.), *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 664 ; *Rev. Mod. Physics*, 1953, **26**, 293.
[19] Weil (L.) and Gruner (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1629.
[20] Bean (C. P.), *J. Appl. Physics*, 1955, **26**, 1381.
[21] Heukelom (W.), Broeder (J. J.) and Van Reijen (L. L.), *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 474.
[22] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 225.
[23] Nesbitt (E.) and Williams (H.), *J. Appl. Physics*, 1955, **26**. 1217.
[24] Chikazumi (S.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1956, **11**, 718.
[25] Bloch (O.), *Arch. Sc. Phys. Nat.*, 1912, **33**, 293.
[26] Weiss (P.), Forrer (M.) and Birch (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1929, **189**, 789.
[27] Honda (K.) and Masumoto (H.), *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1931, **20**, 323.
[28] Myers (H.) and Sucksmith (W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **207** A, 427.

DISCUSSION

M. Weil. — Êtes-vous absolument sûr qu'il n'y a aucune autre origine à l'anisotropie ?

Mr. Jacobs. — The existence of this cubic anisotropy term, measured in two different ways, seems very difficult to explain by any other kind of anisotropy ; i.e. other than the magnetocrystalline kind. Your own experiments indicate that the precipitate has the f.c.c. structure. From the theoretical side, however, there may be alternative approaches to those enumerated.

Mr. Zylstra. — When you assume an anisotropic exchange, should one not expect to get an influence on the Curie temperature when magnetizing in the [100] or the [111] direction ?

Mr. Jacobs. — I don't know whether there should be such an effect. The experiments here were all carried out at a relatively small value of the temperature ratio T/θ_c.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DÉDUITES DES ÉTUDES DE CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE ET D'EFFET HALL DES COUCHES MINCES DE NICKEL

Par A. COLOMBANI, G. GOUREAUX et P. HUET,
Faculté des Sciences de Caen, France.

Résumé. — La mesure de la conductibilité électrique a permis de déterminer les points de Curie ferromagnétique T_f et paramagnétique T_p de couches minces de nickel en fonction de leur épaisseur. La différence $T_p - T_f$, très importante aux faibles épaisseurs, diminue progressivement quand le nombre de couches atomiques augmente et n'est plus que 26 °C vers 1 030 Å. Les valeurs de l'aimantation spontanée, calculées par la formule de Cabrera, rejoignent pour les fortes épaisseurs celles de Weiss pour le nickel massif et baissent rapidement au-dessous de 220 Å à la température ambiante. Il y a encore ferromagnétisme à 23 Å. Ces différentes courbes s'écartent assez nettement des courbes théoriques de Klein et Smith même adaptées suivant Drigo à « aimantation constante ». Une étude d'effet Hall a permis de déterminer les valeurs de l'orientation de l'aimantation pour différentes épaisseurs de couche.

Abstract. — Measurements of the electrical conductivity of thin nickel films enabled us to deduce the values of the ferromagnetic (T_f) and paramagnetic (T_p) Curie points for different thicknesses of film. The difference $T_p - T_f$, very large for thin films, slowly decreases when the number of atomic layers increases, and is only 26 °C when the thickness reaches 1 030 Å. The values of the spontaneous magnetization calculated by using the Cabrera formula, reach Weiss' values for bulk nickel at large film thickness, and show a sharp drop below 220 Å at room temperature. Ferromagnetism is still apparent for a film 34 Å thick. The curves differ quite clearly from the theoretical curves of Klein and Smith, even from those as modified by Drigo, refering to a constant magnetization. The Hall effect measurements give further information on the values and direction of the spontaneous magnetization for different film thicknesses.

L'influence de la température et de la structure des lames minces sur l'apparition du ferromagnétisme ainsi que les grandes valeurs observées pour le champ coercitif attirèrent d'abord l'attention des physiciens. Plus récemment un certain nombre de travaux expérimentaux portèrent sur la validité de la théorie de Klein et Smith qui prévoit la variation de l'aimantation des couches minces en fonction de leur épaisseur [5, 6, 7, 8, 11].

Dans l'ensemble, on peut dire que la théorie de Klein et Smith n'est pas infirmée par les résultats expérimentaux. Ceux-ci se rapportent pourtant en général à la température ambiante alors que la théorie de Klein et Smith, subissant les mêmes restrictions que celle de Bloch, n'est théoriquement valable qu'aux très basses températures (entre 0 °K et 10 °K) [1], [2], [3].

Nous avons repris l'étude des couches minces ferromagnétiques en considérant d'abord le nickel qui présente certains avantages : son anisotropie magnétique est faible, son point de Curie peu élevé et il est susceptible de former par évaporation des dépôts très minces et bien reproductibles.

Notre étude expérimentale qui a débuté par la conductibilité électrique nous a permis tout d'abord, en nous appuyant sur la théorie de Cabrera [4], de déduire les variations d'aimantation spontanée des dépôts en fonction de la température. Aux fortes épaisseurs, ces variations correspondent aux résultats de Weiss alors que la théorie de Klein et Smith s'en écarte d'une manière très importante. D'autre part, pour la plus faible épaisseur que nous ayons étudiée (34 Å) il y a encore ferromagnétisme à la température ambiante.

Ceci ne contredit pas la théorie de Klein et Smith, mais ne suffit évidemment pas à la justifier.

Toutes les précautions d'usage ont été observées dans l'évaporation thermique du dépôt électrolytique de nickel sur filament de tungstène. Le

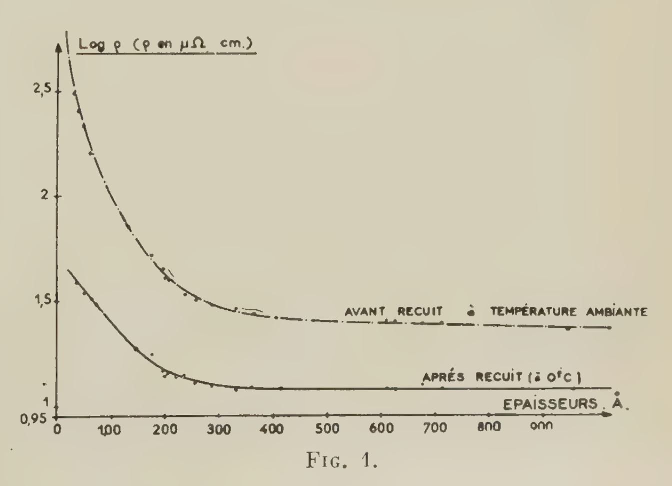


Fig. 1.

vide est toujours maintenu au voisinage de 10^{-6} mm de Hg. Le support utilisé est du pyrex poli optiquement et purgé sous vide avant dépôt

par un chauffage prolongé à 420 °C suivi d'un balayage par ionisation. Voici nos résultats essentiels :

1° Les dépôts obtenus dont l'épaisseur s'étend de 20 à 1 100 Å sont extrêmement stables, reproductibles et continus. En fonction de l'épaisseur, les variations de la résistivité électrique ou de la résistance superficielle avant et après recuit sont représentées par les courbes classiques (*fig.* 1). Aux fortes épaisseurs, la résistivité obtenue est inférieure à 1,3 fois celle du métal d'évaporation.

2° Évolution thermique de la résistance électrique sous vide entre 0° et 420 °C.

Pour chaque isotherme, on a constaté au-dessus de l'épaisseur 20 Å une décroissance de la résistance électrique jusqu'à un palier stable. Cette diminution isotherme de résistance cesse pour chaque épaisseur de couche, à une température T_p qui n'est autre que la température de Curie paramagnétique du dépôt étudié. A titre d'exemple : figure 2.

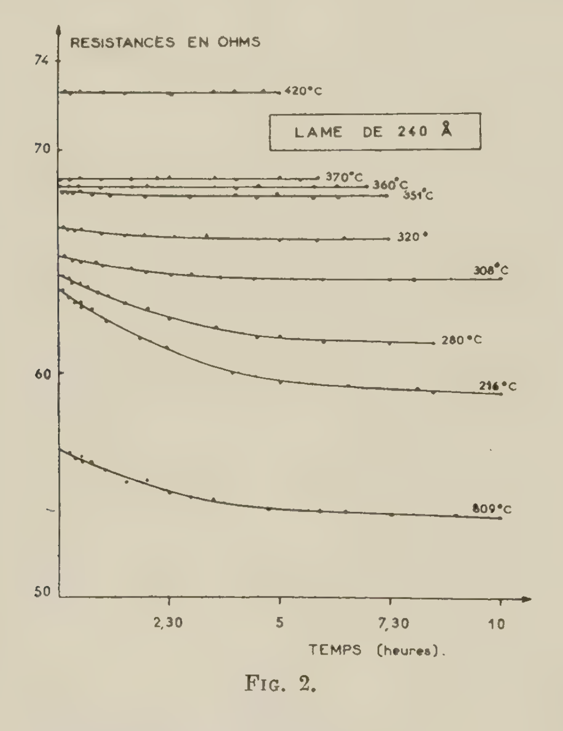


Fig. 2.

Tous les dépôts ont subi un long recuit sous vide à 420°. Après refroidissement à la température ambiante, chaque couche est caractérisée par une courbe de résistance électrique parfaitement réversible en fonction de la température entre 0 et 420 °C. Chacune d'elles présente au-dessus d'une certaine valeur T_p de la température une région rigoureusement rectiligne correspondant au paramagnétisme (*fig.* 3).

Le point de Curie ferromagnétique T_f (pour equel la résistance électrique, qui dépend de l'ordre à grande distance des atomes, subit un changement d'allure) est défini par le point d'inflexion de chaque courbe $R = f(t)$. Ceci nous permet de constater que la différence $T_p - T_f$ très

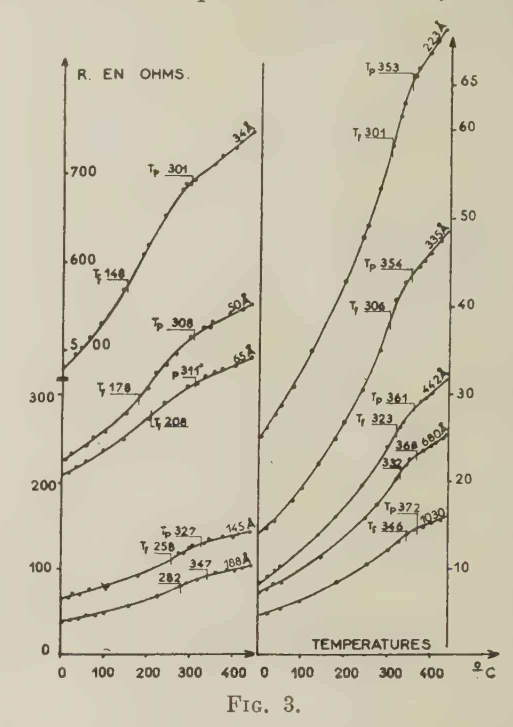


Fig. 3.

importante aux faibles épaisseurs diminue progressivement quand le nombre des couches atomiques augmente pour atteindre 26° avec $T_f = 346$ °C, $T_p = 372$ °C, l'épaisseur étant 1 030 Å (nickel usuel $\theta_f = 358$ °C, $\theta_p = 377$ °C). Cette différence qui détermine le nombre N de porteurs dans chaque groupe d'atomes décroît donc lorsque croît N, c'est-à-dire quand l'épaisseur augmente. Les fluctuations augmentent ainsi aux faibles épaisseurs, alors qu'on tend vers un champ de Weiss aux épaisseurs élevées (*fig.* 4).

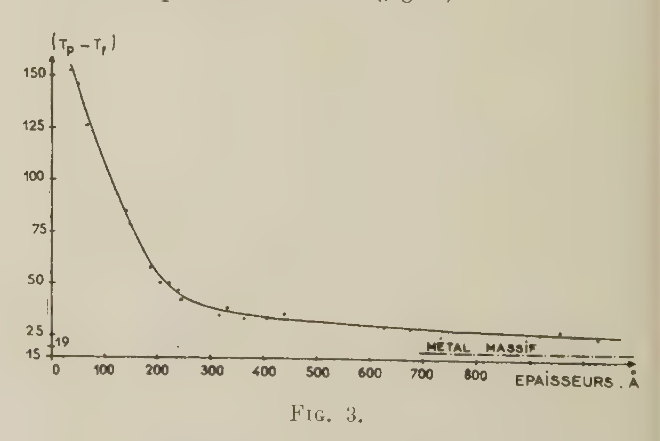


Fig. 3.

3° Les figures 5 et 6 représentent les variations de dR/dt et du coefficient de température $\alpha_t = 1/R . dR/dt$ en fonction de la température

pour diverses épaisseurs. Elles indiquent bien pour chaque température de Curie ferromagnétique l'anomalie bien connue des ferromagnétiques. De

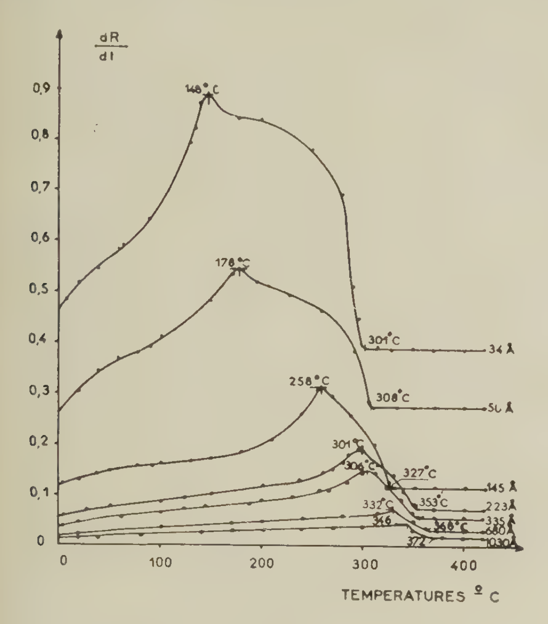


FIG. 5.

plus la figure 5 montre que dR/dt devient constant pour chaque épaisseur au delà de la température T_p qui lui correspond, et que les valeurs de T_f et de T_p décroissent avec l'épaisseur tandis que

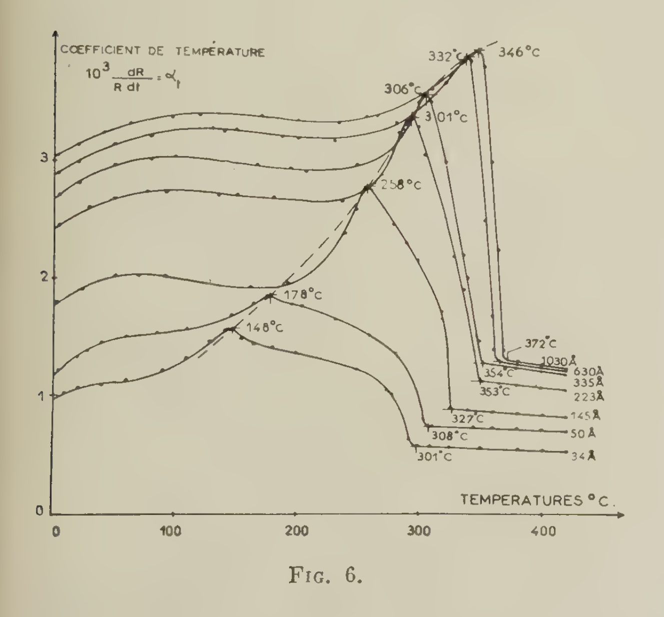


FIG. 6.

croît leur différence. Sur la figure 6, on remarque aussi qu'il n'y a pas de chute abrupte du coefficient α_t entre T_f et T_p. La zone d'étalement (T_p — T_f) qui correspond à l'existence de l'ordre à petite distance est d'autant plus large que l'épaisseur est plus faible. Enfin la chute rapide du point de Curie T_f s'amorce dès que l'épaisseur devient inférieure à 220 Å, valeur de l'épaisseur au-dessous de laquelle la conductibilité des dépôts décroît très rapidement.

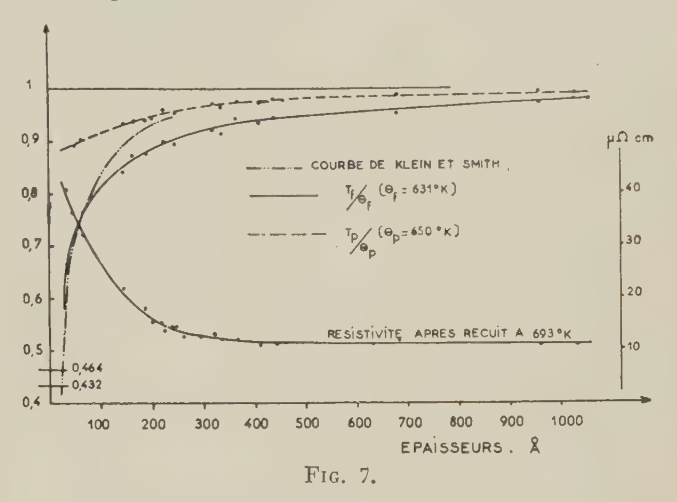


FIG. 7.

On peut tracer en fonction de l'épaisseur la variation du rapport T_f/θ_f. La courbe obtenue (*fig.* 7) a l'allure des courbes théoriques de Klein et Smith aux faibles épaisseurs (< 100 Å) mais notre courbe expérimentale atteint moins rapidement son palier que la courbe théorique aux épaisseurs élevées. Par contre, le rapport des températures paramagnétiques T_p/θ_p varie peu avec l'épaisseur des lames au-dessus de 40 Å.

4° La théorie de Cabrera [4] pose

$$\frac{R - \mathcal{R}}{\mathcal{R}} = A\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$$

où R est la résistance mesurée, $\mathcal{R}$ la partie indépendante de l'aimantation, A une constante I et I_0 les aimantations spontanées aux températures T °K et 0 °K.

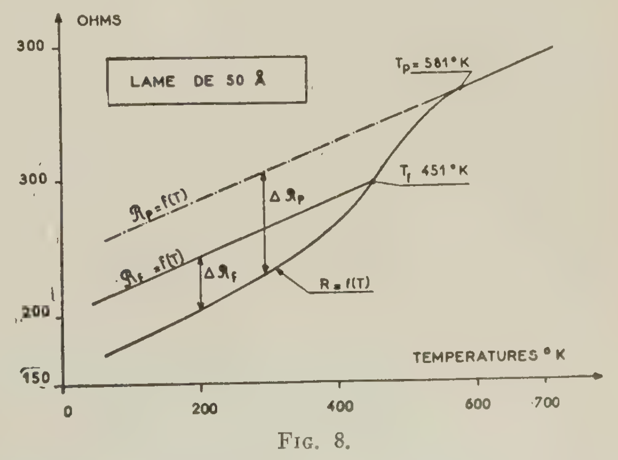


FIG. 8.

Nous avons déduit I/I_0 à partir des courbes d'évolution thermique de la résistivité en appliquant cette formule aux points T_p et T_f (*fig.* 8).

Nous avons vérifié cette théorie pour le nickel usuel : la figure 8 *bis* indique la courbe de variation thermique de la résistance de notre nickel d'évaporation. Sur la figure 8 *ter* nous avons porté les résultats obtenus en appliquant la théorie de Cabrera ainsi que la courbe de Weiss ; l'accord est satisfaisant.

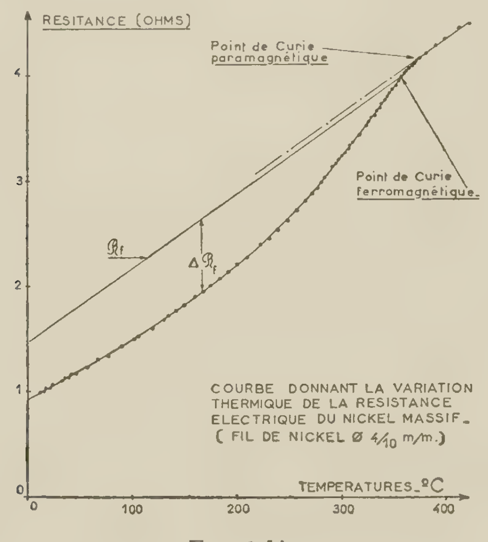


Fig. 8 *bis*.

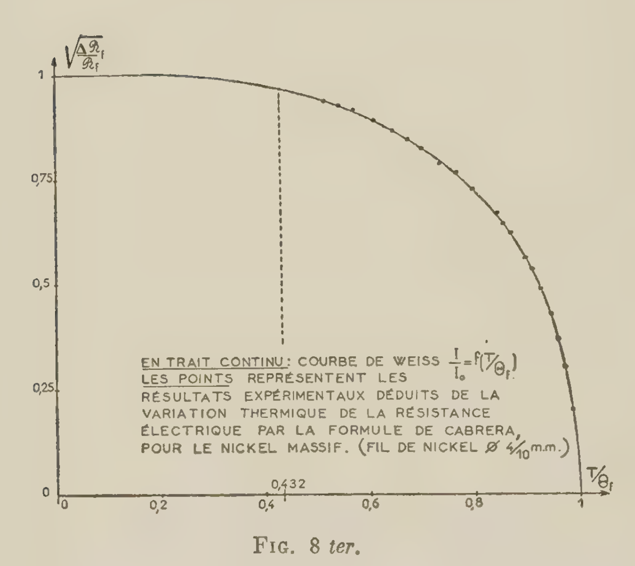


Fig. 8 *ter*.

Les résultats obtenus pour les différentes couches sont donnés en fonction de T/θ_f sur les figures 9 et 10 (courbes continues). Nous y avons adjoint la courbe de Weiss $I/I_0 = f(T/\theta_f)$ et les courbes théoriques de Klein et Smith (traits mixtes ou pointillé après adaptation).

Aux fortes épaisseurs (1 030 Å) les courbes expérimentales tendent très convenablement vers la courbe de Weiss (épaisseur infinie). De plus toutes les courbes atteignent l'axe des abscisses perpendiculairement aux points de Curie ferromagnétiques (*fig.* 9) et obliquement aux points de Curie

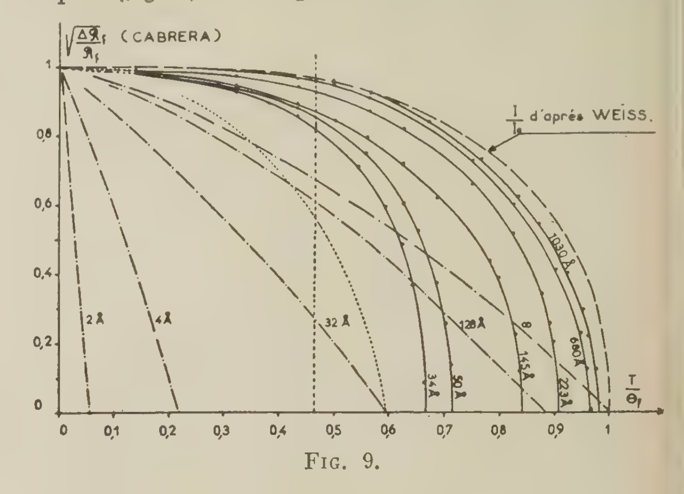


Fig. 9.

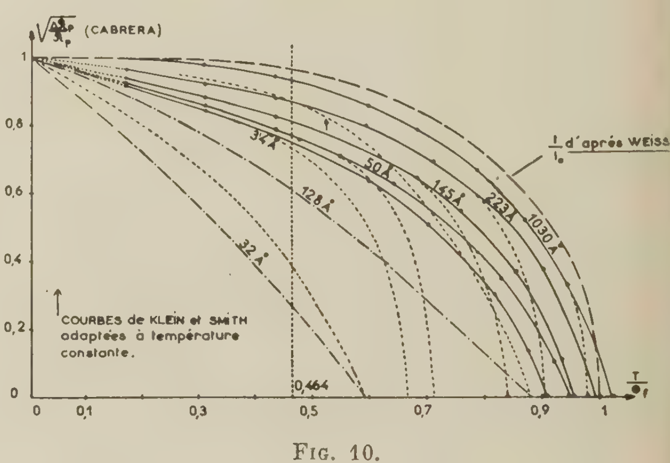


Fig. 10.

paramagnétiques (fig. 10). Enfin la chute d'aimantation spontanée à la température ambiante ($T/\theta_f = 0{,}464$) est très rapide au-dessous de 220 Å, mais il y a encore ferromagnétisme à 34 Å.

Sur la figure 9, nous avons « adapté » suivant Drigo [5] les courbes de Klein et Smith à aimantation constante. Comme il fallait s'y attendre de la part d'une théorie qui n'est valable qu'à basse température, les points de Curie qu'elle indique sont peu exacts, et la forme des courbes expérimentales est à peine esquissée.

Enfin sur la figure 11, nous avons groupé la courbe de Weiss $(I/I_0)^2$ et celles qui traduisent nos résultats en fonction de la température centigrade pour le ferromagnétisme (trait continu) et le paramagnétisme (trait mixte). Les courbes obtenues comparées à celle de Weiss paraissent très plausibles.

Cet ensemble de faits nous permet d'admettre que la courbe expérimentale que nous avons tracée (*fig.* 7) est bien plus proche de la réalité que la courbe théorique de Klein et Smith.

5) Les mesures d'effet Hall ont été conduites à la température ambiante dans un champ magné-

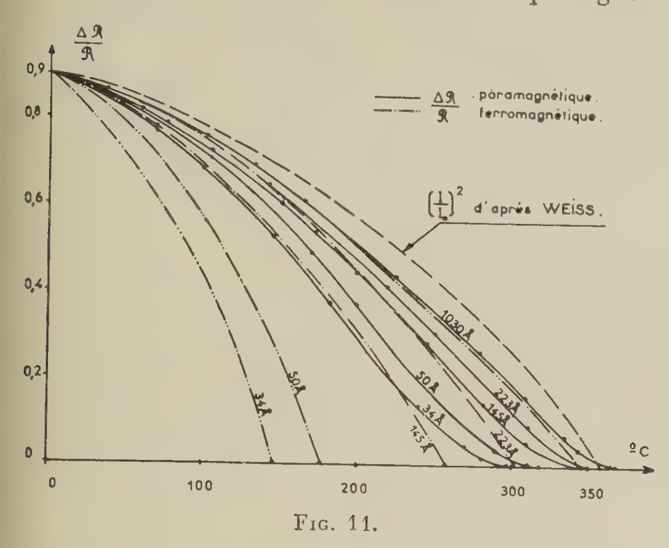


Fig. 11.

tique pouvant atteindre 35 000 œrsteds et disposé perpendiculairement au courant longitudinal par-

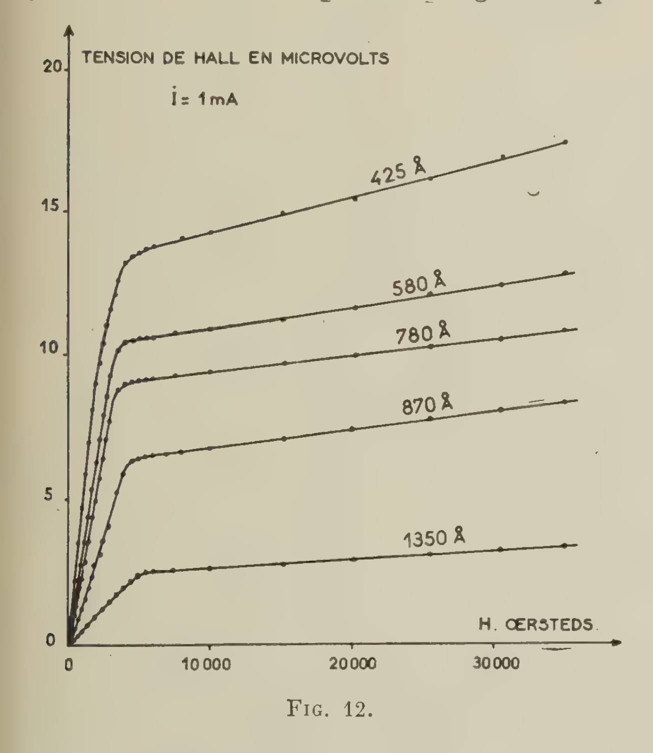


Fig. 12.

courant le dépôt ainsi qu'au plan de la lame. Le courant d'alimentation est alternatif, sa fréquence peut varier de 50 à 2 000 périodes. Après avoir réalisé le zéro de tension aux sondes de Hall à l'aide d'un montage d'opposition de tension et de phase, la force électromotrice de Hall créée par l'action du champ magnétique est amplifiée (amplificateur à très faible niveau de bruit) et lue finalement sur un millivoltmètre électronique.

Signalons déjà que les courbes donnant la tension de Hall pour chaque épaiseur en fonction du champ à la température ambiante ne subissent aucune modification avec la fréquence entre 50 et 2 000 périodes. Les figures 12 et 13 traduisent ainsi nos résultats :

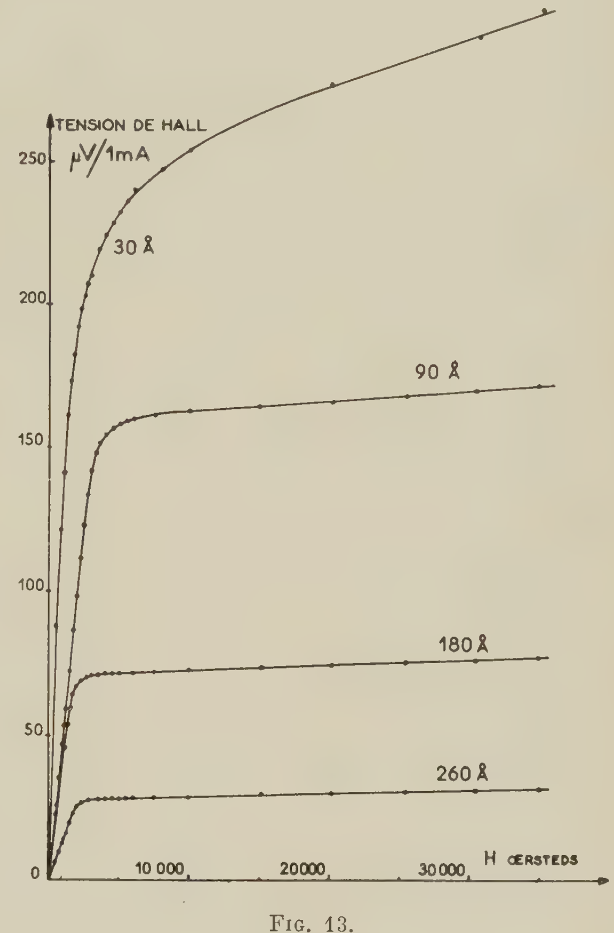


Fig. 13.

A) Entre 180 Å et 1 350 Å, l'axe perpendiculaire au dépôt est un axe de facile aimantation. L'induction B_s nécessaire pour obtenir la saturation varie progressivement de 3 500 gauss pour 180 Å à 6 000 gauss pour 1 350 Å. La pente à l'origine $\left(\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}B}\right)$ croît progressivement lorsque l'épaisseur diminue. Elle permet le calcul du coefficient de Hall extraordinaire R_1 qui vaut dans ces conditions : $R_1 = 4\pi \left(\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}B}\right)$. Pour 1 350 Å en particulier on trouve $\left(\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}B}\right) = -6{,}6.10^{-12}$ V.cm/A.Gs. D'où $R_1 = -82{,}5.10^{-12}$ V.cm/A.Gs très voisin du coefficient du métal massif : $R_1 = -75.10^{-12}$ V.cm/A.Gs.

A l'induction B_s correspond pour chaque dépôt

une aimantation à saturation I_s. Entre 180 Å et 1 350 Å, l'aimantation variera donc de 280 C. G. S. à 480 C. G. S. (*température ambiante*).

Le coefficient ordinaire R_0 est donné pour chaque épaisseur par la valeur de la pente de la droite de saturation. Sa valeur moyenne est de l'ordre de — $0{,}4.10^{-12}$ V.cm/A.Gs. Dans cette région, de 180 Å à 1 350 Å les courbes d'aimantation semblent indiquer une orientation des domaines élémentaires perpendiculaire au plan du dépôt.

B) Entre 30 Å et 180 Å l'axe perpendiculaire au dépôt devient un axe de difficile aimantation ainsi que le montrent les courbes de Hall. Ainsi la saturation pour 90 Å nécessite 7 000 gauss, pour 30 Å 15 000 gauss et pour 25 Å 20 000 gauss. Il semble bien qu'au-dessous de 180 Å, l'orientation des domaines se fait dans le plan de la lame.

C) Enfin, au moins dans toute la zone 180 Å — 1 350 Å, la relation liant la pente $\left(\frac{de}{dB}\right)$ à la résistivité est donnée par la figure 14. En coordonnées logarithmiques $\left(\frac{de}{dB}\right)$ est fonction linéaire de ρ avec une pente égale à 20.

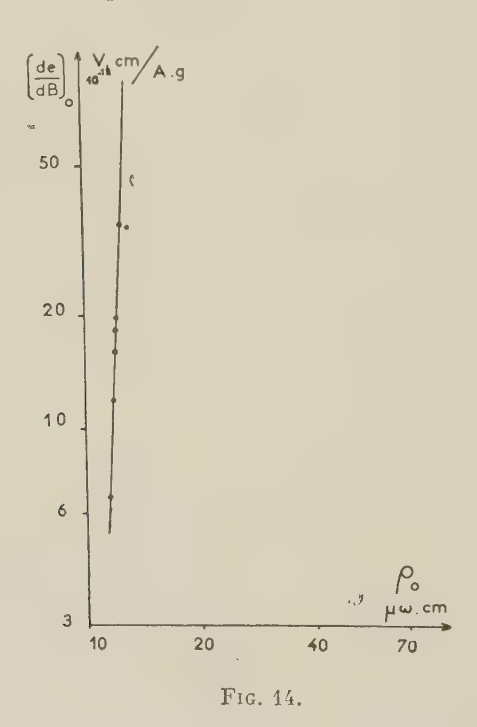


Fig. 14.

Sans entrer dans les détails, il est évident qu'il sera très instructif de relier ces divers résultats aux mesures que nous nous proposons de faire sur les champs coercitifs et les cycles d'hystérésis observés directement. Signalons enfin au-dessous de 25 Å, et pour des champs magnétiques de l'ordre de 3 000 œrsteds, *un changement de signe* de l'effet Hall à la température ambiante. De telles couches très minces longtemps recuites à 420 °C présentent une variation reversible de leur résistance électrique avec un *coefficient de température négatif*.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Klein et Smith, *Phys. Rev.*, février 1951, **81**, 2d série.
[2] Valenta *Czechols., J. Phys.*, 1957, **7**, 137-132.
[3] Crittenden, Colloque International d'Alger (C. N. R. S.), 1955.
[4] Cabrera (B.) et Torroja, *Ann. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1913, **11**, 443-525.
[5] Drigo, *Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 498.
[6] Collins et Heavens, *Phil. Mag.*, 1954, **48**, 283.
[7] Jensen et Nielsen, *Trans. Danish Acad. Sc.*, 1953, **2**, 3.
[8] Reincke, *Z. Physik*, 1954, **137**, 169.
[9] Néel, *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 533.
[10] Kittel, *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 965.
[11] Goureaux (G.) et Colombani, (A.) *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 741.
[12] Colombani (A.) et Goureaux (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1979.
[13] Goureaux (A.), Huet (P.) et Colombani (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, présenté le 30 juin.

DISCUSSION

Mr. Valenta (Remark). — It seems to me that the use of Drigo's method for the comparison of the experiments with the theory is questionable. The main reason is that the conclusions are made in the high temperature region from curves derived from spin wave theory and therefore reliable only for the lowest temperatures. It may be also easily shown that Drigo's procedure is not too sensitive to changes in the form of the curves used. For example, substituting the curves of Klein and Smith by straight lines gives practically the same results.

M. Goureaux. — Oui, cela est très exact.

M. Vonsovskij. — L'équation

$$\frac{R - \mathcal{R}}{\mathcal{R}} = A\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$$

a été étudiée expérimentalement par Gerlach (Allemagne) et Poter (Angleterre). Théoriquement, nous avons obtenu cette relation pour le modèle (*s-d*) (voir *Journal de Physique*, U. S. S. R. (1956), **10**, 468.

M. Epelboin. — On peut obtenir actuellement par polissage électrolytique des lames d'une épaisseur de 10 à 0,1 microns (voir par ex. ma communication au Congrès de Bruxelles, juin 1958, sur la physique de l'État solide (sous presse)). Il est donc possible d'étendre les expériences de M. Colombani et de ses collaborateurs aux métaux massifs de même épaisseur que les dépôts épais.

Mr. Hirsch. — I want to ask you how you measure the thickness of the layers. It is difficult to give a definition of the thickness of a thin layer. Optical measurements show that the thin layers are of granular structure. This granular structure is responsible for large coercive forces and also for electrical conductivity properties different from the bulk metal.

M. Goureaux. — L'épaisseur des couches est déterminée par pesée, à l'aide d'une microbalance et en supposant que la densité du nickel évaporé est celle du Nickel usuel. La précision n'excède pas 20 % aux très faibles épaisseurs.

Quant à la structure des dépôts : ce que vous dites pour les dépôts très minces est exact pour la majorité des métaux évaporés sous vide, mais il est bien connu aussi que le nickel se prête particulièrement bien à l'obtention de films très fins et unis, E. C. CRITTENDEN Jr. et R. W. HOFFMAN l'ont signalé (*J. Physique Rad.*, mars 1956, **17**, n° 3 ; pages 180 et 220) et nous avons pu nous-mêmes le constater au microscope.

DOMAIN PATTERNS AND REVERSALS BY WALL MOVEMENTS OF THIN FILMS OF IRON AND NICKEL IRON

By C. E. FULLER,
Mullard Research Laboratories, Salfords, Surrey, England.

Résumé. — L'inversion de la direction de l'aimantation par les déplacements des parois de Bloch, a été étudiée pour deux couches minces (Fe et Ni-Fe) par la méthode colloïdale magnétique. Pour chaque couche, l'inversion de l'aimantation a été observée dans les directions parallèles et et normales au champ magnétique appliqué pendant l'évaporation. Pour la couche de Fe, l'inversion se produit de façon semblable dans ces deux directions. Dans le cas de la couche Ni-Fe, l'inversion de l'aimantation dans la direction normale se fait surtout par rotation.

Abstract. — The reversal of the direction of magnetization by domain wall movements has been studied on two thin evaporated ferromagnetic films (Fe and Ni-Fe) by the Bitter colloid technique. For each film the magnetization reversal was observed both parallel and perpendicular to the direction in which a magnetic field was applied during evaporation. The behaviour of the iron film is similar in both directions but in the case of the nickel-iron film the reversal of magnetization in the perpendicular direction takes place mainly by rotation.

In recent years several papers have been published showing experimental observations of domain configurations in evaporated polycrystalline thin films. The paper of Fowler, Fryer and Stevens [1] describes domain reversals in nickel-iron films observed by the Kerr effect, and that of Williams and Sherwood [2] gives a general survey of demagnetised, and magnetisation reversal, patterns in thin films of various alloys. These papers show that a wide variety of domain wall processes can occur in thin films but little correlation has been established between these processes and the controllable factors affecting the deposition of the film, although it is well established that evaporation in a magnetic field can produce uniaxial anisotropy.

In the present work, it has been found that iron and nickel-iron films evaporated under the same conditions exhibit uniaxial anisotropy in varying degrees, although nickel-iron is less variable than iron. Domain patterns are shown for an iron film (400 Å thick) with exhibits little anisotropy and a nickel-iron (80 % nickel) film (900 Å thick) which has a well defined anisotropy. The course adopted, was to observe the domain reversal both in the direction in which the field was applied during evaporation (referred to as " parallel direction " in the text and marked E. D. on the figures) and perpendicular to this direction (transverse direction). It was hoped that the additional information gained would allow a better understanding of the factors affecting the reversal process.

The films were evaporated under the same conditions onto thin glass substrates at 330 °C in a magnetic field of 120 oersted, at a pressure of 3×10^{-5} mm Hg. An aluminium mask was used to give a circular film about 0.6 cm diameter. The domain structures were observed by the Bitter colloid method.

The Iron Film. — PARALLEL MAGNETISATION REVERSAL. — Figures 1 to 4 show stages in the magnetisation reversal in the parallel direction. The first of the composite photographs (*Fig.* 1)

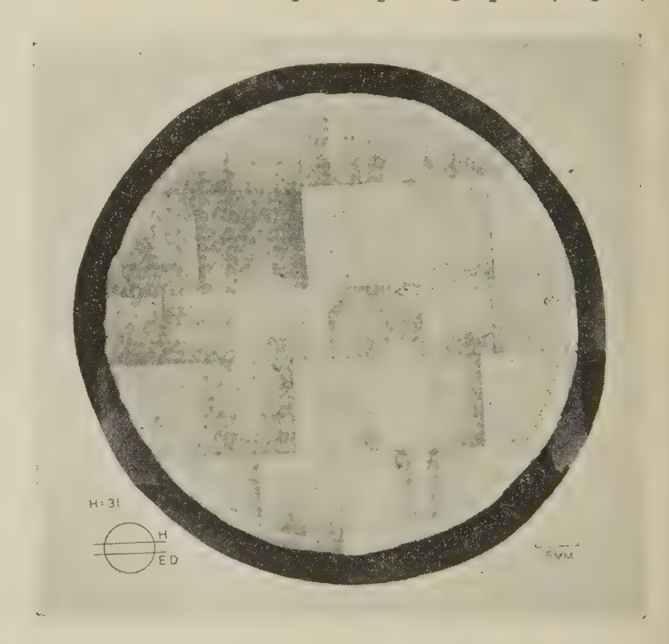


FIG. 1.

shows that island domains are nucleated at faults in the film well away from the edge and also, that a narrow domain has run round part of the circumference of the film but is actually isolated from the extreme edge. The inner wall of this latter domain is zig-zag where it runs roughly perpendicular to the field direction, and is fairly straight where its general direction is in the field direction. The structure of this film seems to prevent the

nucleation of domains at the extreme edge and this may be due either to thinning of the film at the edge or, possibly, to contamination by the aluminium mask used in the evaporation process. The two narrow domains across the bottom of the picture take little part in the reversal process. The initial growth and development of the largest island domain into a parallel walled domain running into the edge domain is shown in figure 2.

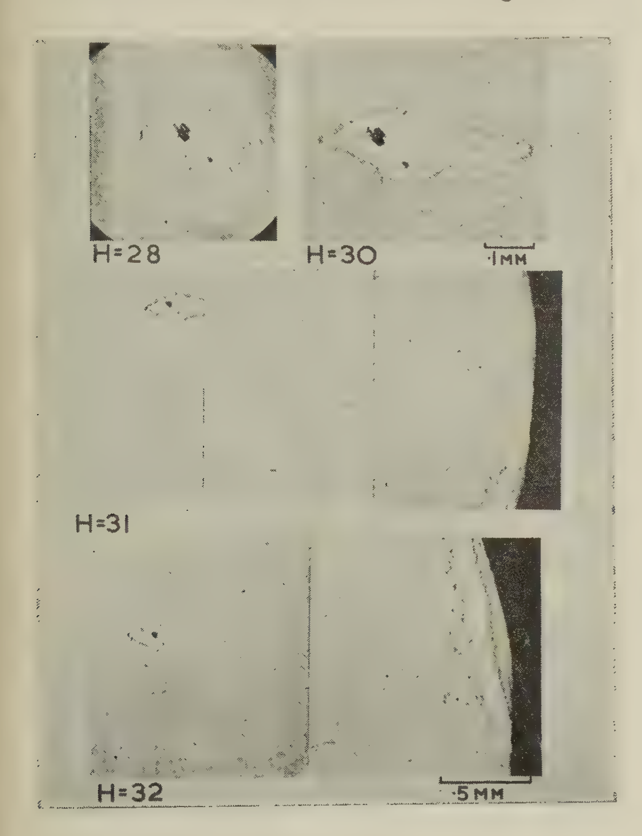


FIG. 2.

The magnetisation reversal developes mainly around this and the small island domains (*Fig.* 3 *and* 4). The growth of these reversed magnetisation domains takes place by localized movements of sections of the walls ; where the walls lie in the field direction, small sections of the wall make very small sideways movements, different sections of the wall moving so as to keep the wall, as a whole, aligned in the field direction. Large parts of the points of the island domains move forward as a whole, mostly by small amounts, but sometimes making larger movements of which the extreme example is the island domain becoming a parallel wall domain to the edge of the film.

Since the magnetisation of the domains is probably parallel to the field direction the film would give a square hysteresis loop with a coercive field of about 35 oersted.

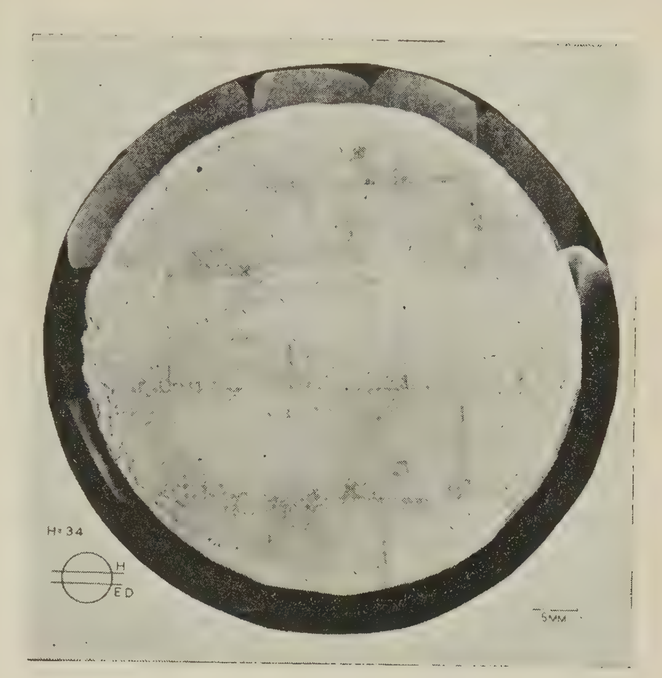


FIG. 3.

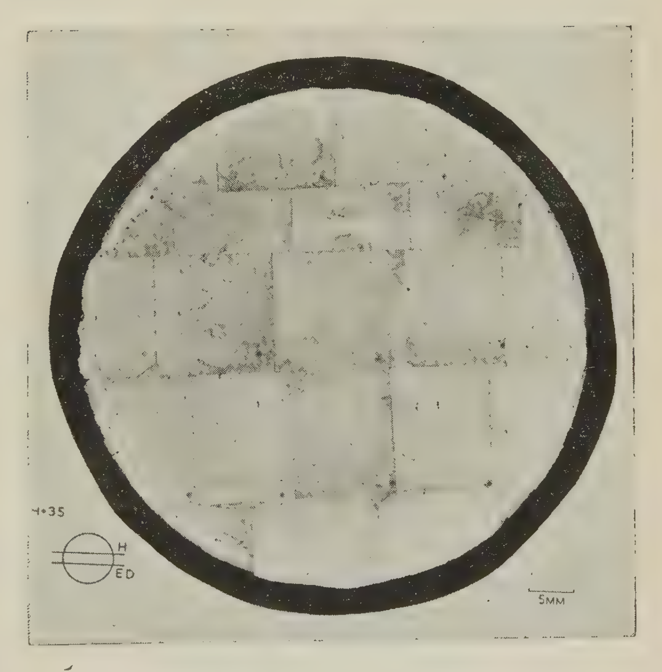


FIG. 4.

TRANSVERSE MAGNETISATION REVERSAL. — The initial nucleation process (*Fig.* 5) is very similar to the parallel case ; as before, a circumferential domain is nucleated and small island domains grow round faults ; the main island domain growing round the same faults as in the parallel case,

although now, growth takes place in the transverse direction in the film. The inset picture shows a magnified portion of the circumferential zig-zag

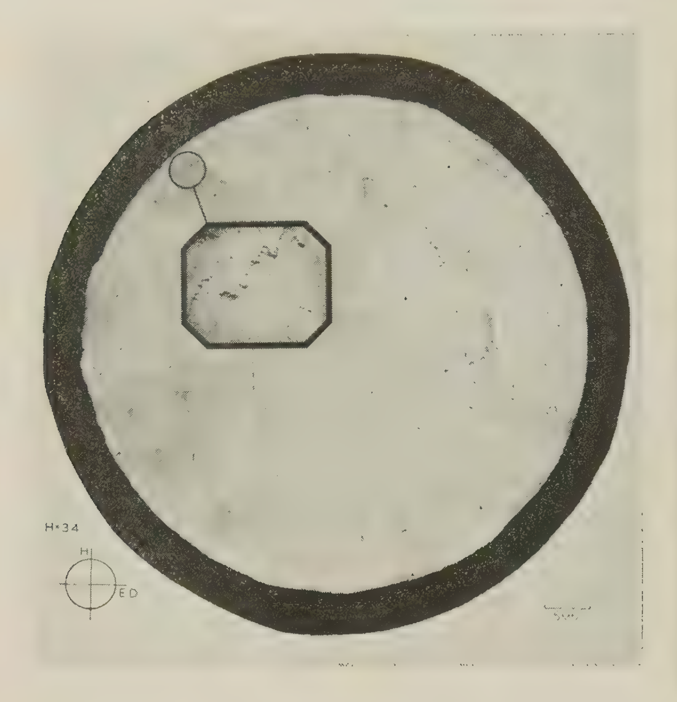


Fig. 5.

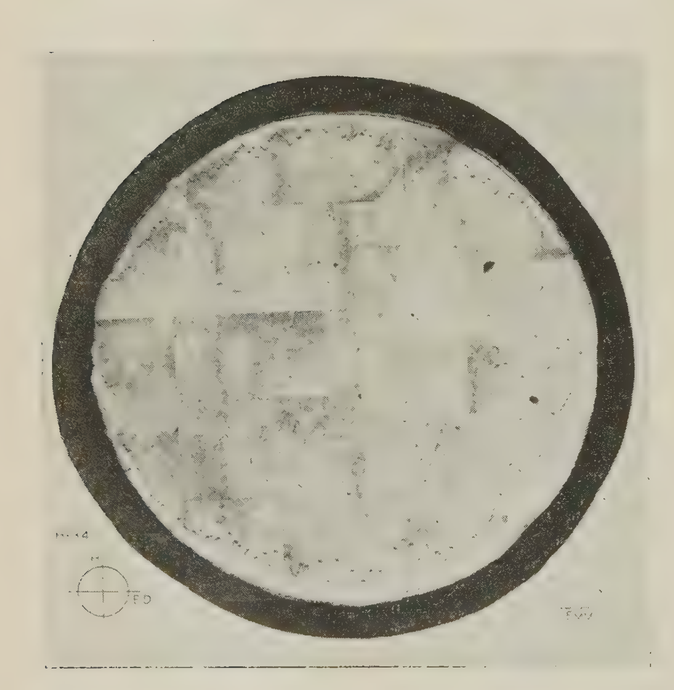


Fig. 6.

domain wall. A narrow, parallel walled, domain has grown out from the main wall in a direction making an angle of about 60° with the field. This type of domain is characteristic of magnetisation processes in thin films where the magnetising field makes a large angle with the direction of the field applied during evaporation.

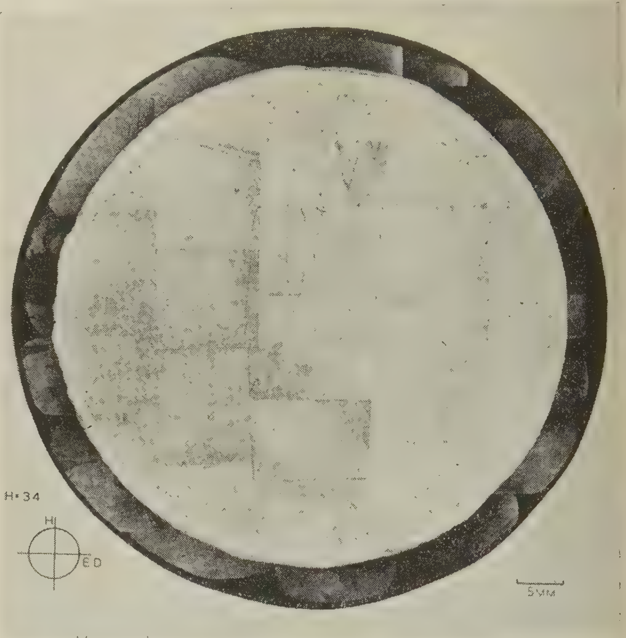


Fig. 7.

Figures 6 and 7 show two further stages in the reversal process. The actual movement of the domain walls occurred in the same way as that described for the parallel reversal.

There is a marked similarity between the parallel and transverse domain reversal patterns ; reversal in the 45° direction also occurs at 35 oersted and again the patterns are similar. It appears that the general outline of the domain patterns is determined by the field direction rather than by any fixed direction in the film.

The Nickel-Iron Flm. — Parallel Magnetisation Reversal. — In preliminary experiments some evidence of a remanent domain structure was found and so the field was reduced from 100 œrsted, through zero, to fields in the reverse direction to show the complete reversal mechanism. The first well defined domain structure (*Fig.* 8) is formed before the field has been reduced to 4 oersted, that is while the field is still in the direction of the overall magnetisation of the film. As the field is decreased to zero and is reversed the structure undergoes distinct changes (*Fig.* 8 *and* 9) to become a reversed magnetisation spike with the type of walls which Goodenough [3] has called " cross-tie walls ". The nucleation process occurs at the edges of the film which are perpendicular, or

nearly so, to the easy direction and applied field, and similar domains at the opposite edge of the

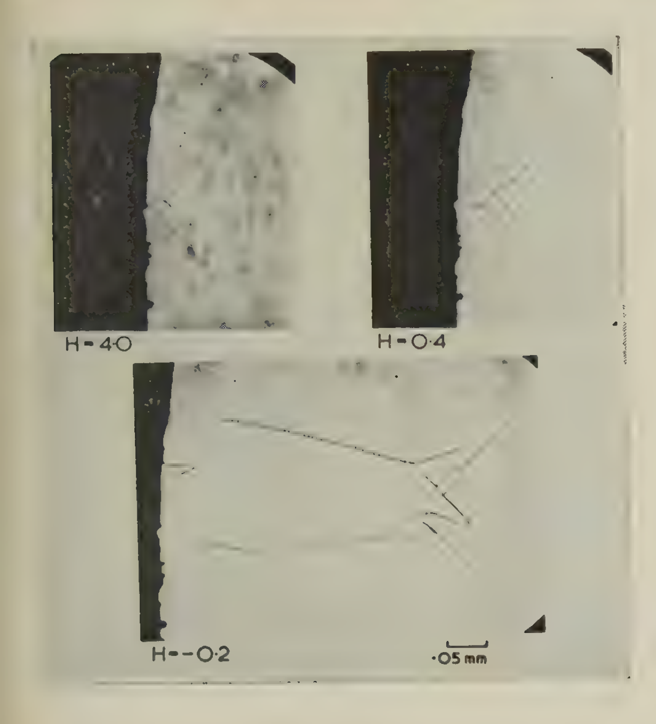


Fig. 8.

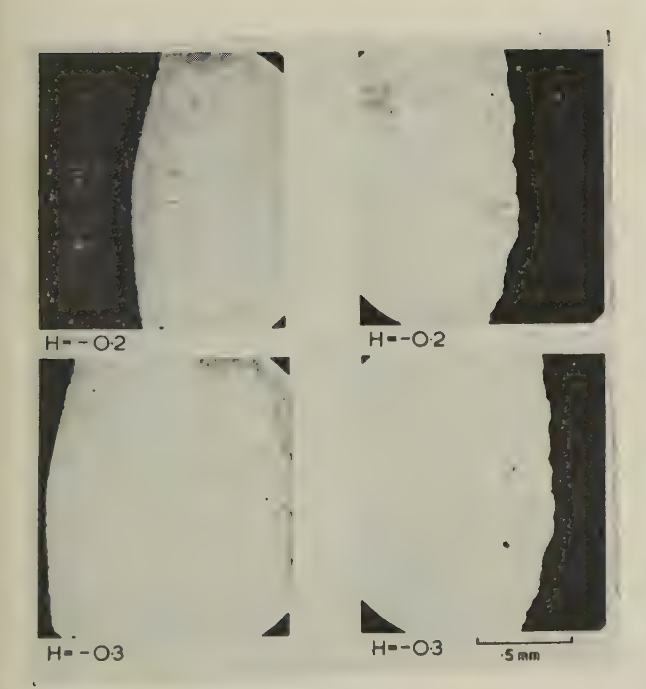


Fig. 9.

film are also shown in figure 9. The behaviour of the nucleation domains is shown in more detail later.

Figures 10 and 11 are composite photographs of two stages in the growth of these edge domains to



Fig. 10.



Fig. 11.

complete saturation of the film. The first of these shows a very simple domain configuration with two 180° cross-tie walls which are held on small faults in the film. Between these faults the walls are slightly bowed out into the unreversed do-

mains ; indicating that they have been held while travelling perpendicularly to their length. At the edges of the film in the central reversed domain there are several small, unreversed domains. The other photograph (*Fig.* 11) shows only one long wall, which is held for the greater part of its length by a straight scratch on the film, the wall is noticeably curved at its ends and it seems that imperfections at the edges hold the wall as it travels across the film. At the top of the photograph small sections of the other wall remain between indentations in the edge of the film.

Although all the photographs in figures 8 to 11 were taken during the same reversal, it has been found on other occasions that the domain configuration went from the stage where small cross-tie spikes have formed on opposite sides of the film, to the state shown in the second composite photograph. This latter state was quite repeatable, photographs taken during different reversal experiments show that the wall is held in almost exactly the same position even at the edges of the film.

A further small increase of field is sufficient to release the wall and saturate the film with the exception of the small domains at the edges of the film perpendicular to the field. These domains finally disappear when the field exceeds 10 oersted.

Remanent Minor Hysteresis Loop. — Figures 12 to 15 show the formation of a reverse magnetisation domain to the stage where it becomes a cross-tie spike and the collapse of this domain when the field is reversed to oppose its magnetisation. The process corresponds to a minor hysteresis loop as shown in diagram 1.

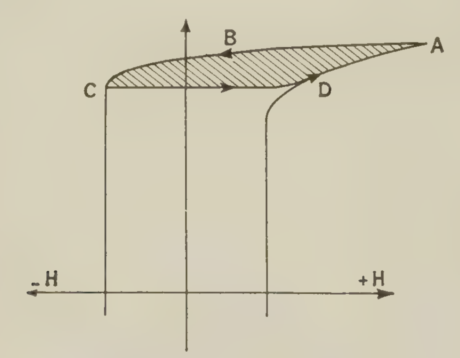


Diagram 1. — Minor hysteresis loop.

In the nucleating stage, above remanence (AB), the domain has clear walls and a complicated structure. As the field is decreased and reversed (BC) the semi-circular wall becomes straighter to form part of one of the two diverging points at the head of the growing domain (*Fig.* 12, $H = 0.7$). At the edge of the film is a complex but recognisable closure structure (the slight colloid deposit on these walls is characteristic of small angle walls ($\sim 90°$) in this film. This domain grows

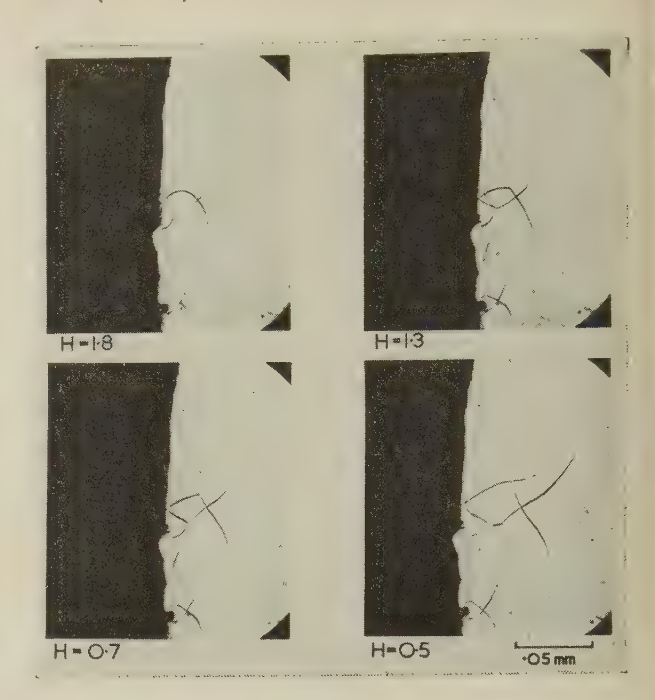


Fig. 12.

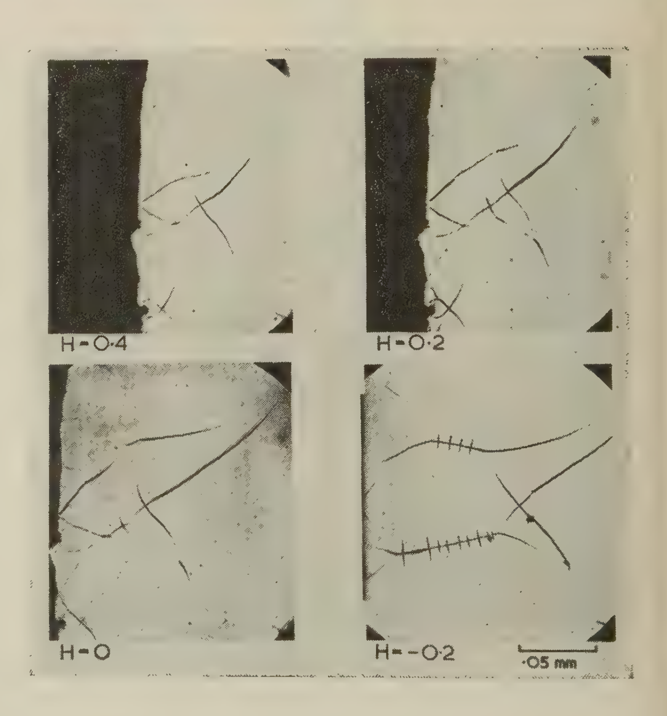


Fig. 13.

(*Fig.* 12) until the sudden transition to the cross-tie wall domain (*Fig.* 13, $H = -0.2$).

Decreasing the field from this stage (CD) produces only small changes in the head of the domain

until 1.6 oersted is reached, when a sudden decrease in size occurs (*Fig.* 14) ; the divergent spikes at the head have disappeared, together with the complicated closure pattern at the edge of the film — the domain is now uniformly marked by colloid along its entire length. The domain shrinks as the field is increased and reverts to the clear-wall structure at about 3.7 oersted (*Fig.* 15, $H = +3.7$), and finally disappears at about 20 oersted. On decreasing the field a remanence structure appeared at about 3 oersted at a different place on the edge of the film.

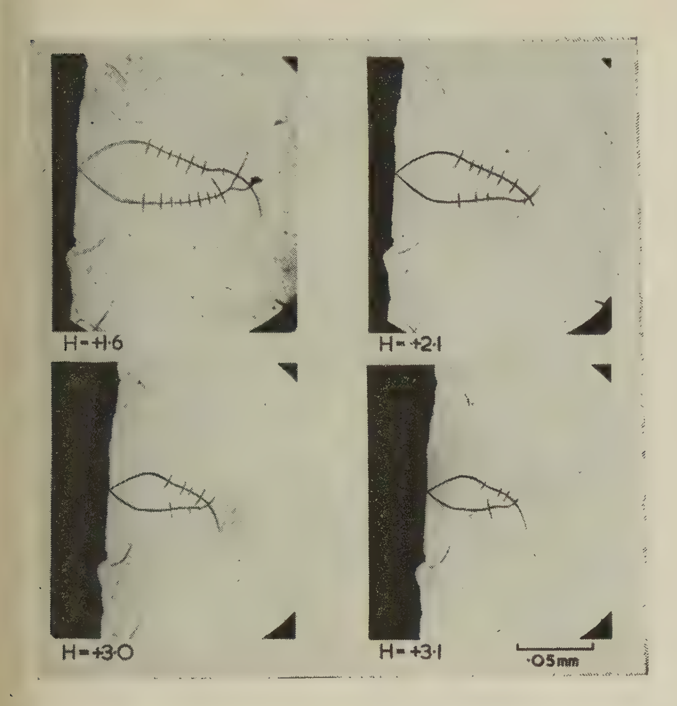


Fig. 14.

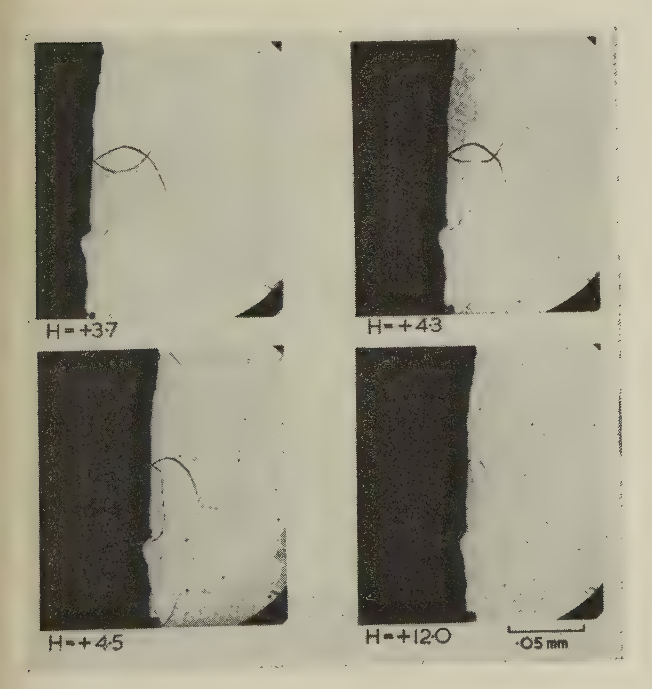


Fig. 15.

Transverse Magnetisation Reversal. — The transverse behaviour is quite different to that in the parallel case. It is thought that the main reversal takes place by rotation of the magnetisation in the plane of the film with the formation of a subsidiary domain structure at the edge of the film. This structure is due to the demagnetising effect of the film edge. In order to obtain a clear picture of the reversal process the field was deviated slightly ($< 5^{o}$) out of the transverse direction (Diagram 2).

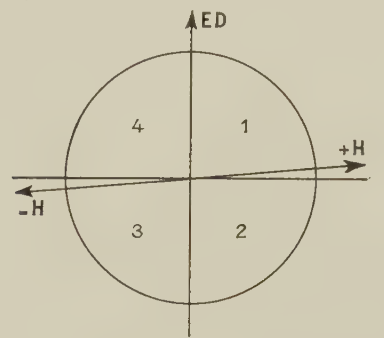


Diagram 2.

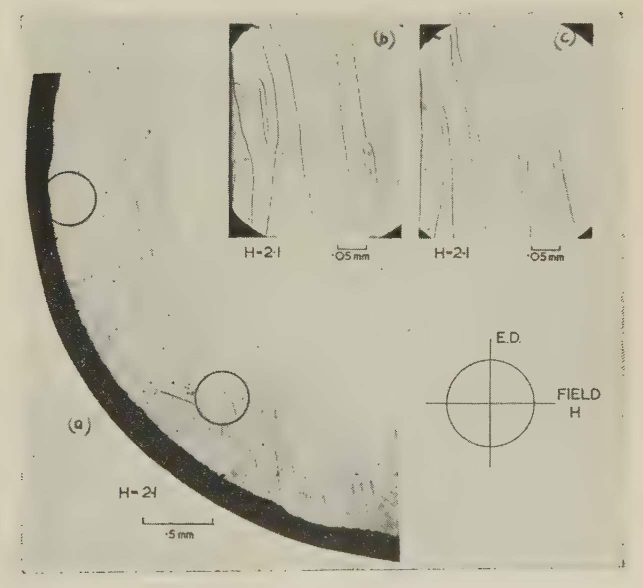


Fig. 16.

In this case, as the field is decreased and reversed to take the magnetisation from saturation in

the + H direction to saturation in the opposite direction, similar domain structures occur along the edges of the film in the first and third quadrant (Diagram 2). Figures 16 to 18 show the various stages in the appearance and disappearance of the colloid pattern only in the third quadrant.

Firstly, as the field is reduced from the + *H* direction very faint walls appear and with further reduction of the field more colloid is deposited on the walls which, at 2 oersteds, are quite distinct (*Fig.* 16). The clearwalled, long spike domains point in the easy direction from the edge of the film. Photograph 16 *b* shows a magnified portion of the edge of the film ; in this series *all* the additional, high magnification single photographs follow the development of the domain structure in the area covered by this photograph, only photograph 16*c* shows a structure over an area well away from the edge.

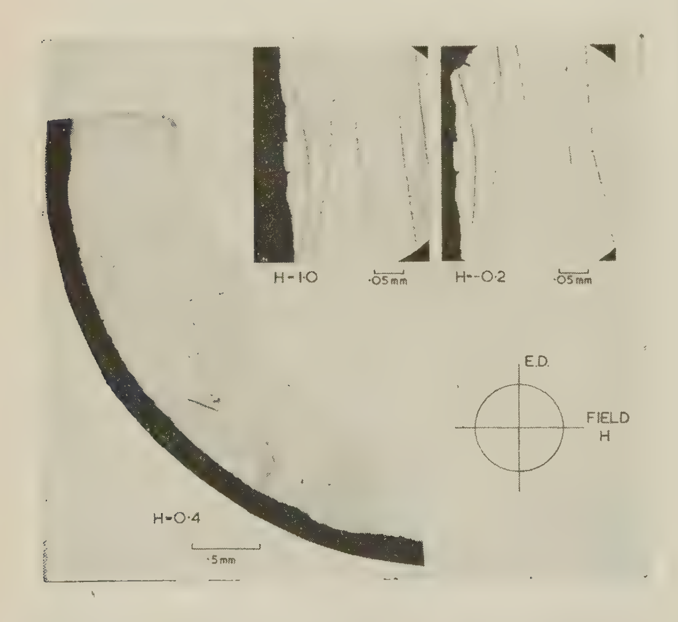


Fig. 17.

As the field is further reduced there is some slight movement of the walls, but the overall rough pattern is retained, and short cross-ties appear on the walls — these cross-ties increase in length and number as the field is reduced to zero (*Fig.* 17). In the early stages of the appearance of the cross-ties, their number and length may be increased by the application of more colloid.

Reversing and increasing the field in the — *H* direction causes a reversal in the events taking place in the decrease from saturation, until the walls have entirely faded (*Fig.* 18). Reducing the field at this stage causes colloid to be deposited again on the walls, which have suffered no appreciable movement. But, after a field of about — 5 oersted has been exceeded a new structure appears on decreasing the field.

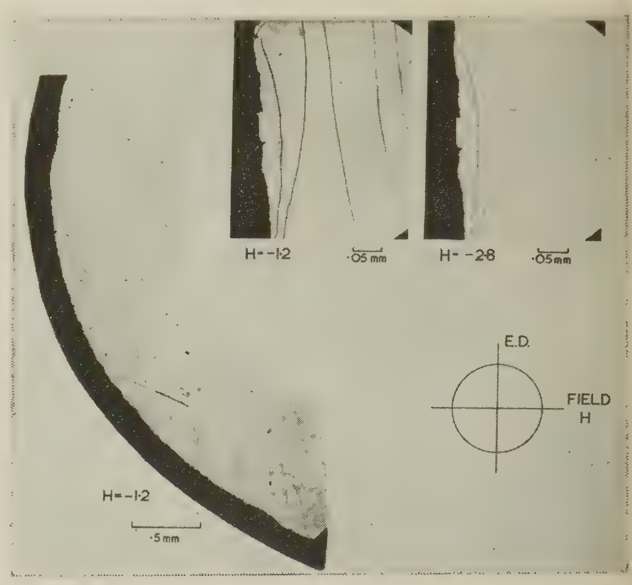


Fig. 18.

This behaviour may be explained by considering the rotation of the magnetisation. As the field is reduced, the magnetisation of the film turns from the field direction to the nearest easy direc-

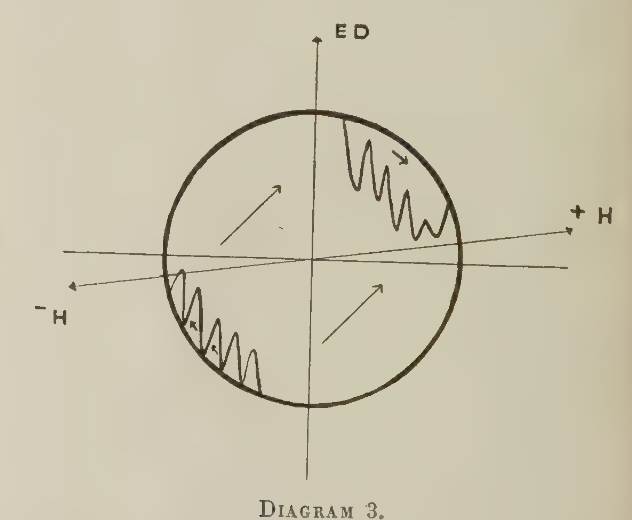


Diagram 3.

tion, i.e. anti-clockwise. In the first and third quadrants the magnetisation is thus turning into a direction perpendicular to the edge and in the second and fourth quadrants it is becoming parallel to the edge. Domains are nucleated at the edges in the first and third quadrants so as to decrease the magnetostatic energy of the film (Diagram 3).

The domain walls are small-angle walls and, as with the faint closure structure at the base of the nucleated domain in the parallel case, do not attract dense colloid deposits. As the field is decreased further the magnetisation in the film is rotated anticlockwise and that of the spike domains clockwise thus making the angle across the walls greater and hence attracting more colloid. At remanence the magnetisation of the film is relaxed into the easy direction (ED) and the domain magnetisation is towards the opposite direction. The cross-ties appear at this stage (*Fig.* 17) and are thus probably characteristic of 180° walls. Also at this stage, closure domains form in gaps between the spikes towards the bottom of the film, again reducing the magnetostatic energy and the spike magnetisation rotates clockwise through the easy direction. Increasing the field in the — H direction now rotates the magnetisation of the film and the spikes towards the field direction. As the angle of magnetisation across the walls decreases the walls lose their cross-ties and fade. However, in the region of the film edge which is perpendicular to the field the magnetisation does not rotate so far because of the demagnetising field, and the walls in this region are the last to fade.

Conclusion. — The domain reversal processes in these films are markedly different. In the case of the iron film the coercive fields are the same in the mutually perpendicular directions and the walls tend to form in the field direction rather than in a fixed direction in the film. On the other hand, the nickel-iron film shows a well defined anisotropy and the magnetisation reversal domain structures, parallel and perpendicular to the easy direction, may be qualitatively explained by considering this anisotropy, the shape of the film and the effect at the edge. The behaviour of the walls in this latter film is interesting ; the gradual appearance of colloid deposits in the transverse reversal experiment suggest that the walls are initially formed with little or no component of magnetisation perpendicular to the film and this component increases as the angle between the magnetisation of the adjacent domains increases until the cross-tie walls are formed.

Acknowledgements. — This work was carried out at the Mullard Research Laboratories under the direction of Dr K. Hoselitz whose helpful advice is readily acknowledged. The author is also indebted to Miss D. Sturgess and Mr. J. L. Page for their assistance in making the films and in the photographic work.

REFERENCES

Fowler (C. A.), Fryer (E. M.) and Stevens (J. R.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 645-649.

Williams (H. J.) and Sherwood (R. C.), *J. Appl. Physics*, 1957, **28**, 548-555.

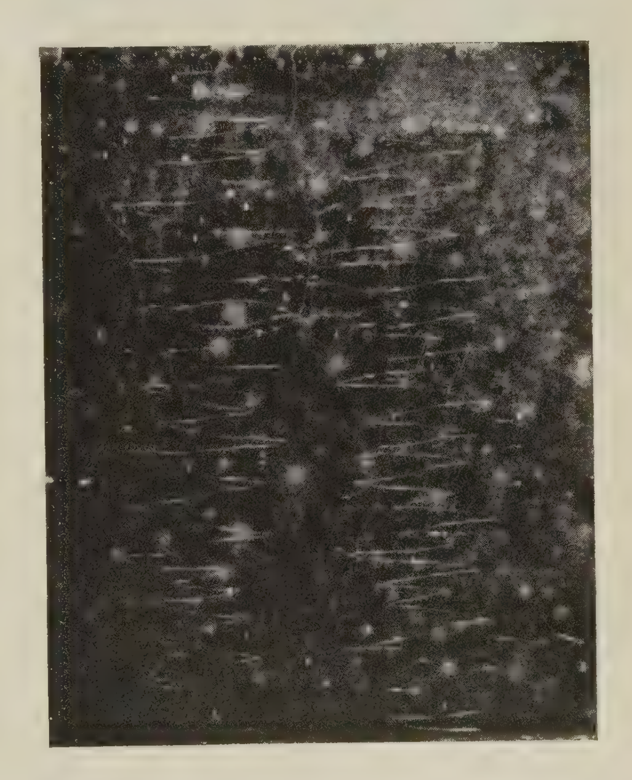
Huber (E. E.), Smith (D. O.) and Goodenough (J. B.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 294-295.

DISCUSSION

Prof. Bates. — I admired your beautiful pictures and I was surprised to see such complete absence of stray deposits ; was any specially dilute colloid used ?

Mr. Fuller. — No. The colloid was prepared according to the original Elmore recipe.

Mr. Moore. — By applying a reversing field gradient in the " easy " direction to a single domain region of a thin film, it is possible to obtain a domain boundary whose position can be chosen to lie in a region of interest. From its position in relation to the field, values can be obtained for the field required to overcome the opposition to domain wall movement in the chosen region.



Using a similar technique to Mr. Fuller we have observed such domain boundaries on an 80/20 nickel-iron film 1 000 Å thick. They take the form of a sawtooth edge. The points in the higher field region for a particular film corresponded to a component of the reversing field in the plane of the film lying in the range 3.2 to 4.0 oersteds which

included the observed coercive force of this region of the specimen. The points in the lower field region lay between 1.2 and 2.0 oersteds. On removing the applied field, no macroscopic movement of the domain wall took place. If a field of greater gradient was applied the points of the sawteeth remained in the same range of field values, the angle of the teeth was unaltered but the pitch became finer.

The simplest method of obtaining such field gradients is to lay a current carrying wire across the film. A picture with two domain boundaries is then obtained as shown in the figure.

Mr. Goodenough. — I would like to report the observation by Mr. Huber of our laboratory of another domain-wall structure which is closely related to that of the " cross-tie " walls illustrated by Mr. Fuller. In a single film of 80-20 Ni-Fe, Mr. Huber observed the presence of both cross-tie walls and the new wall structures. This structure is called a " chain " wall and illustrated by the figures

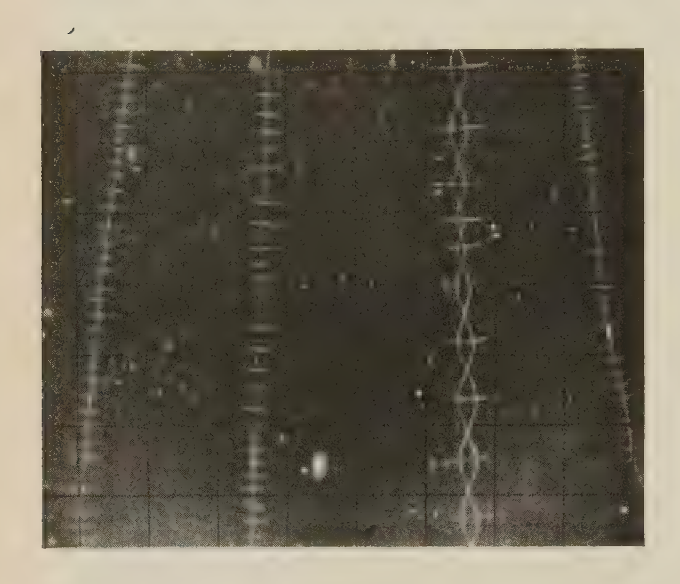


Fig. 1.

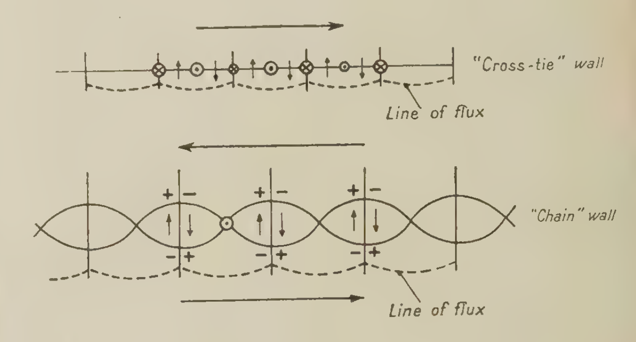


Fig. 2.

The interprétation of the " chain " wall follows from that of the " cross-tie " wall. In the region of the " cross-tie ", the 180° domain wall splits into two 90° domain walls. The 90° walls have a sinusoidal shape, not a linear zig-zag shape, because of the surface tension of the wall. This means that magnetic poles exist as shown in the figure so that the " cross-tie " extends beyond the edge of the wall. This extension is completely analogous to the case of the " cross-tie " wall.

Mr. Fuller (remark). — Single links of such " chain " walls have been observed in the cross-tie walls in the ni-fe film used in the present experiments.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE COUCHES MINCES DE FER ET DE NICKEL DÉPOSÉES SUR SUPPORT DE CUIVRE A TRÈS BASSE TEMPÉRATURE

Par R. CONTE et L. WEIL,
Université de Grenoble, France.

Résumé. — Des couches minces de fer et de nickel déposées sur du cuivre à 4,2 et 20 °K ont été étudiées au point de vue magnétique. Un recuit à la température ambiante amène une modification importante du champ coercitif et de l'aimantation rémanente, indice d'un réarrangement de la structure. Dans le cas de couches déposées à 14 °K des mesures effectuées à 20 °K indiquent qu'à cette température le réarrangement est déjà établi.

Abstract. — Some magnetic properties of thin iron and nickel films deposited on copper substrate at 4,2 and 20 °K have been studied. Annealing at room temperature produced important modifications of the coercive force and the remanent magnetization. This is interpreted as a sign of structural rearrangement during annealing. In the case of films deposited at 14 °K, measurements at 20 °K indicate that this rearrangement process has already occured at the latter temperature.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de couches minces de fer et de nickel déposées à très basse température en vue d'examiner les conditions de restauration au-dessous de l'ambiante.

1. Confection des couches. Ces couches, ayant la forme d'une surface cylindrique, ont été obtenues par vaporisation sous vide et condensation sur un tube de cuivre de 2/10 mm d'épaisseur et de 6 mm de diamètre, plongeant dans l'hélium liquide ou l'hydrogène liquide. Elles ont des hauteurs de l'ordre de 1 cm.

Le filament de métal à vaporiser a été porté à très haute température. Le rapport de la masse de métal vaporisé (de la forme $w = c - 0{,}5 \text{ Log } T - \frac{B}{T}$ [1]) à l'énergie rayonnée, ($\sim T^4$) croît en effet avec la température de vaporisation. Nous avons choisi 900 °C environ. Ainsi, avec des temps de vaporisation du métal de 5 minutes, soit une masse de l'ordre du 1/2 mg, on ne vaporisait qu'environ 250 cc d'hélium liquide.

La pression dans le tube de cuivre où a lieu la vaporisation était de 10^{-6} mm d'Hg dès avant le refroidissement, et baissait donc encore par la suite. Le tube a d'autre part été nettoyé, vidé pendant plusieurs jours, et chauffé afin de permettre un bon dégazage des parois.

Pour le recuit à l'ambiante on retire simplement le tube du vase Dewar.

2. Nature des couches réalisées. Les couches, d'aspect homogène, apparaissaient en général plus sombres que celles que l'on dépose à la température ambiante. Les grains constituants les dépôts à basse température sont beaucoup plus fins [2] et ne forment pas un « miroir ». Pour évaluer l'épaisseur de ces couches, nous avons eu recours à leur dosage chimique [3].

Dans le cas de la couche de nickel II on a ainsi trouvé 0,00033 ± 0,00001 gr, ce qui correspond à une épaisseur moyenne de l'ordre de 0,20 μ en admettant que la densité de la couche est celle du nickel massif.

3. Mesures. Des études de couches minces de métaux magnétiques déposés à basse température (— 196 °C et — 78 °C) ont déjà été faites par Griest, Libsh et Conard [2]. Ces auteurs ont étudié l'effet d'un champ magnétique durant le dépôt sur les propriétés magnétiques. Félici [4], Colombani [5] mesurèrent H_c et B_r mais les dépôts n'avaient pas lieu au-dessous de l'ambiante. Van Itterbeck [6] étudia la magnétorésistance de couches déposées à 77 °K. König [7] a mesuré l'effet Faraday de couches déposées à l'ambiante et à haute température et recherché l'effet d'un recuit.

Dans les expériences que nous allons décrire ci-dessous les couches ont été déposées à 4 °K (ou exceptionnellement 14 et 20 °K) ; elles ont subi un recuit à 300 °K ; les propriétés magnétiques ont été mesurées, *toujours à très basse température* avant et après le recuit. Les mesures magnétiques ont été faites par une méthode d'extraction dans des champs pouvant atteindre 3 000 Oersteds parallèles à l'axe des cylindres.

4. Résultats relatifs au fer. Les courbes d'aimantation de toutes ces couches ont la même allure. La figure 1 donne les cycles observés sur la couche II. Aucune ne donne une approche raisonnable à la saturation dans les champs observés. Il est toutefois intéressant de remarquer que des valeurs de σ_{3000} sont d'autant plus

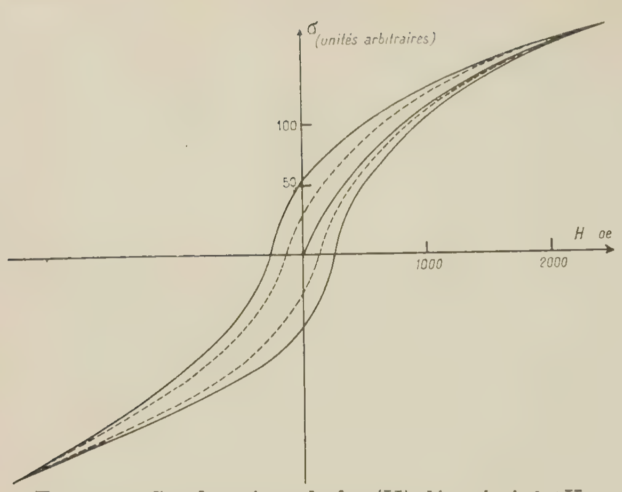


Fig. 1. — Couche mince de fer (II) déposée à 4 °K.
———— immédiatement après dépôt ;
— — — après recuit à 300 °K.

grandes que les couches sont plus épaisses, sans qu'il y ait proportionnalité : les dépôts plus épais sont relativement plus magnétiques que les plus minces.

L'allure des courbes suggère l'existence d'une fraction paramagnétique apparente [8] et d'une fraction « ferromagnétique » qui donne lieu à la rémanente. Les champs coercitifs observés, plus faibles que ceux qu'on attendait de grains monodomaines (700 à 1 000 Oe) doivent être attribués à un mélange avec des grains déjà plus gros et avec les grains paramagnétiques apparents. L'effet du revenu pourrait s'expliquer ainsi : la restauration s'accompagnerait de la coalescence d'un certain nombre de grains qui cesseraient d'être monodomaines.

Le tableau I résume les résultats et précise pour chaque couche la durée du dépôt.

TABLEAU I

Fe déposé a 4 °K

		H_c Œrsteds	σ_r (Unités arbitraires)	σ_{3000} (Unités arbitraires)
Couche I 40 s	après dépôt	240	5,8	18,2
	après recuit	120	2,6	18,2
Couche II 4 mn 30 s	après dépôt	200	60	183
	après recuit	100	30	183
Couche III 3 mn 30 s	après dépôt	220	40	126
	après recuit	115	25	125

5. **Résultats relatifs au nickel :** quand on se borne à prendre les précautions indiquées au § 2 les couches obtenues ne sont pas ferromagnétiques. Nous avons non seulement vidé et chauffé l'enceinte pendant plusieurs jours, mais l'avons encore remplie d'hydrogène purifié, puis vidée à nouveau et recommencé cette opération plusieurs fois.

La pression du gaz résiduel mesurée à l'ambiante restait toujours de 10^{-6} mm Hg. Grâce à ce traitement à l'hydrogène les couches ont toujours été ferromagnétiques.

Les résultats sont consignés dans le tableau II.

L'explication des résultats peut se faire suivant les mêmes lignes que pour le fer. Nous notons cependant les valeurs de H_c toujours plus élevées : c'est là sans doute un effet, toutes choses égales d'ailleurs, de l'importante contribution de l'anisotropie magnétocristalline du nickel à basse température.

Les valeurs de σ sont données comme pour le fer en unités arbitraires ; nous avons toutefois fait un étalonnage qui à une unité fait correspondre un moment CGS. Dans ces conditions et en tenant compte du dosage chimique de la couche II, on trouverait un σ_{3000} de l'ordre de 38, alors que σ_∞ est de 57 pour le nickel massif. Cet écart peut aussi trouver son explication dans l'existence d'un

TABLEAU II

Ni déposé a 4 °K

		H_c Œrsteds	σ_r (Unités arbitraires)	σ_{2000} (Unités arbitraires)
Couche I 2 mn	après dépôt	460	1	3,4
	après recuit	260	0,8	2,3
Couche II 3 mn 30 s	après dépôt	335	1,6	5
	après recuit	150	1,4	5
Couche III 3 mn 30 s	après dépôt	350	1,5	4,8
	après recuit	165	1,2	4,2

paramagnétisme apparent pour une fraction du dépôt.

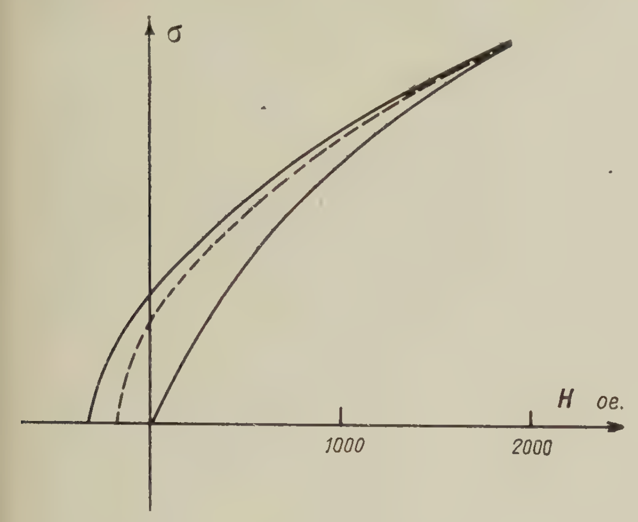


Fig. 2. — Couche mince de nickel (II) déposée à 4 °K.
——— immédiatement après dépôt ;
— — — après recuit à 300 °K.

6. **Température de restauration :** nous avons recherché d'une manière au moins qualitative dans quelle zone de température se produisait la restauration en effectuant non plus seulement un recuit à l'ambiante sur le nickel déposé à 4 °K, mais aussi un recuit à 20 °K sur métal déposé à 14 °K et un recuit à 300 °K sur nickel déposé à 14 °K et 20 °K.

Dans certains cas nous n'avons pas alors mesuré les champs coercitifs mais seulement repéré l'aimantation rémanente. On remarque que les couches étudiées ici sont un peu plus magnétiques que dans le tableau II.

TABLEAU III

Nickel déposé a 20 °K
recuit a 300 °K

		H_c Œrsteds	σ_r (Unités arbitraires)
Couche I	après dépôt	380	9
	après recuit	270	7
Couche II	après dépôt	260	7
	après recuit	170	4
Couche III	après dépôt	300	8
	après recuit	190	6

TABLEAU IV

Nickel déposé a 14 °K
mesures a 14 °K

σ_r après dépôt	σ_r après recuit a 20 °K	σ_r après recuit a 300 °K
13,5	12	12
22	20	20

Les tableaux II et III révèlent qu'il n'y a pas de différence sensible entre l'effet d'un revenu à l'ambiante sur un dépôt à 20 °K et sur un dépôt à 4 °K ; on ne peut donc conclure à une restauration entre 4 et 20 °K. Les mesures du tableau IV relatives à des couches plus épaisses, par contre mettent en évidence un réarrangement structural entre 14 et 20 °K. Il semble donc bien que, même aux très basses températures, une restauration s'amorce dès qu'on a dépassé la température du dépôt.

7. **Conclusion.** L'observation d'un réarrangement des atomes à des températures inférieures à 20 °K avait déjà été faite par Hilsch et Buckel [9] à propos des modifications des propriétés supraconductrices de couches déposées à basse température sous vide, et des variations de résistance de couches métalliques de métaux tels que Bi et Sn qui, fondent à une température plus basse que le fer.

Il est intéressant de remarquer que nos mesures montrant les variations du champ coercitif et le changement de l'aimantation rémanente qui les accompagne suggèrent des modifications de texture à une échelle sensiblement plus grande.

L'existence d'un paramagnétisme apparent ne permet pas de tirer de nos mesures une conclusion quant à l'effet d'une restauration sur la saturation magnétique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Scientific Foundations of Vacuum technique, S. Dushman, N. Y., John Willey and Sons Inc., 1949.
[2] Griest (A. J.), Libsh (J. F.) et Conard (C. P.), *J. Appl. Physics*, 1956, **27**, 9.
[3] Nickel dosé par la Société d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries électriques d'Ugine, Usine de Grenoble.
[4] Félici (N.), *Cahiers de Physique*, 1944, **21**, 19.
[5] Colombani (A.), *Ann. Phys.*, 1945, **20**, 335 ; 1944, **19**, 272.
[6] Van Itterbeck (A.) et De Grève (L.), *Bull. Inst. Intern. du Froid*, Grenoble, septembre 1954.
[7] König (H.), *Optik*, 1948, **3**, 101.
[8] Weil (L.), Paramagnétisme apparent, Colloque National de Strasbourg commémoratif de l'œuvre de P. Weiss, 8-10 juillet 1957.
[9] Buckel (W.) et Hilsch (R.), *Z. Physik*, 1952, **131**, 420, 1954, **138**, 109 ; 1956, **146**, 26.

DISCUSSION

M. Néel. — Peut-on étudier aux rayons-X sans les réchauffer les couches disposées à 20 °K ?

M. Weil. — Des études de ce genre ont déjà été faites.

M. Rathenau. — Nous avons mesuré (MM. Ammerlaan et Hofer) la restauration à des températures basses des lames de nickel déformées plasti-

quement à la température de l'azote liquide. On trouve une restauration qui n'est pas activée thermiquement, mais se fait par les tensions mécaniques produites par le chauffage et le refroidissement. Ces tensions font disparaître ou disperser des dislocations. Est-ce que vous pensez qu'un effet comme cela pourrait influencer vos expériences ?

Mr. Weil. — La dilatation entre 14 et 20 °K étant très faible, il paraît peu probable qu'un tel effet puisse jouer un rôle.

Mr. Hirsch. — Have you measured the coercive field in different directions ? There are different magneto-resistance effects in longitudinal and in transverse magnetic field. This can be explained by the assumption of uniaxial magnetic anisotropy of the grains of the layers.

Mr. Weil. — Pas de mesures transversales.

M. Lambeir. — La structure granulaire de couches minces métalliques déposées par évaporation a été le sujet d'une interprétation donnée par C. J. Gorter, *Physica* (1950) et par N. Mostovetch et B. Vodar, *C. R. Acad., Sc.* (1950), 230, 934 et 2 008.

MICROWAVE RESONANCE IN THIN FERROMAGNETIC FILMS (1)

By P. E. TANNENWALD and M. H. SEAVEY, Jr,
Massachusetts Institute of Technology, Lincoln Laboratory, Lexington, Mass., U. S. A.

Résumé. — Des couches minces de permalloy ont été étudiées par les techniques de résonance magnétique. L'aimantation à saturation a été mesurée en fonction de l'épaisseur. On a fait une analyse théorique des effets d'échange en résonance ferromagnétique dans les couches minces, et divers critères pour l'observation de tels effets sont comparés avec les résultats expérimentaux préliminaires. Un nouveau phénomène a été observé, dans lequel un signal de résonance est obtenu aux extrémités de deux fils conducteurs soudés à la couche.

Abstract. — Thin films of permalloy have been investigated by microwave resonance techniques. The saturation magnetization has been measured as a function of thickness ; harmonic generation has been considered. A theoretical analysis has been carried out of exchange effects in ferromagnetic resonance in thin films, and various criteria for observing such effects are compared with preliminary experimental results. A new phenomenon has been observed, in which a d. c. resonance signal is taken off two wires soldered to the film.

In addition to a long-standing interest in thin ferromagnetic films for investigations into basic magnetism, films have taken on added significance in recent years because of their potential use as fast switching devices. In this paper we will be concerned with fundamental magnetic properties of permalloy films ($\sim$ 80 % Ni ; 20 % Fe) — in particular with the behavior as brought out by microwave resonance experiments. The original discovery of ferromagnetic resonance (FMR) was made in thin films of iron, nickel and cobalt [1], and subsequent resonance experiments in nickel films were carried out by Macdonald [2]. For some years afterwards, microwave resonance in ferromagnetic films was neglected in favor of bulk metals and ferrites. Recently there has taken place a revival of interest [3], and experience gained from other resonance experiments has been applied to thin films [4].

We have continued our thin film work by using the microwave resonance technique to study saturation magnetization, exchange effects, harmonic generation and d.c. generation by FMR effects. Each one of these topics will now be taken up separately.

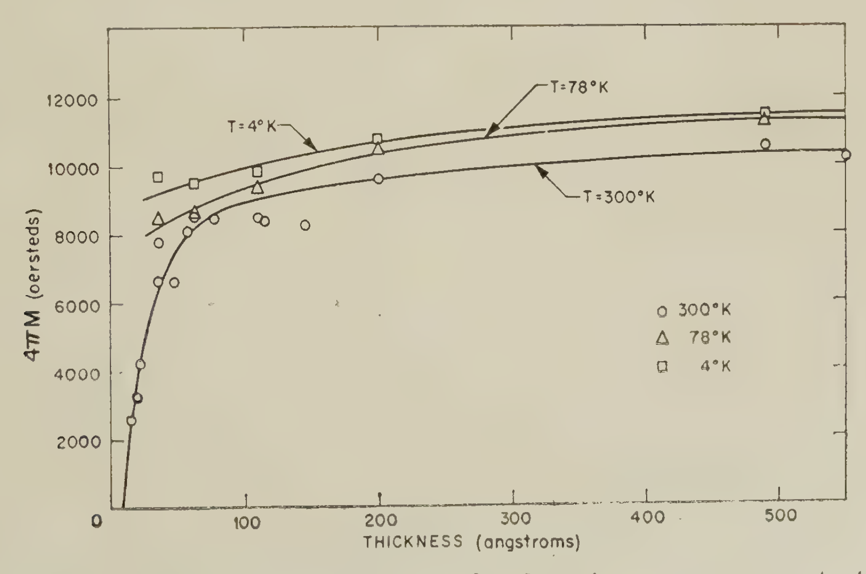


Fig. 1. — Magnetization as a function of thickness based on microwave measurements at 9 GHz.

A. **Magnetization.** — Microwave resonance affords a means of measuring the magnetization of thin films. Determination of $4\pi M$, as well as g,

(1) The research in this document was supported jointly by the Army, Navy, and Air Force under contract with the Massachusetts Institute of Technology.

is possible from two resonance measurements in two geometries — the dc field parallel and perpendicular to the plane of the film. More conventional techniques have been used previously for obtaining the magnetization [5-7].

The results for $4\pi M$ as a function of thickness in permalloy from microwave resonance at room temperature, at 78 °K and at 4 °K are shown in figure 1. The room temperature curve has a sharp break at 60 Å, and 50 % of the bulk magnetization remains at 25 Å. Other details have appeared previously [8]. Comparison between spin-wave theory and experiment is still not quite satisfactory, as can be seen from a recent paper by Glass and Klein [9]. A different approach to obtain a theoretical expression for the magnetization of thin films has been used by Valenta [10]. His case is based on a generalization of the Weiss-Néel theory of molecular fields, in which the film is considered to be composed of a number of magnetic sublattices formed by atomic planes. It would indeed be interesting to apply the equation of motions for the magnetization to Valenta's sublattice model in thin films — especially in view of the success enjoyed by the sublattice model in explaining ferri-and antiferromagnetic resonance. However, the difficulties in carrying out such a solution seem rather formidable.

B. **Exchange Effects.** — A phenomenon which may be studied by means of thin films is the effect of exchange anisotropy on the ferromagnetic resonance line. An exchange anisotropy field arises because of the small skin depth in metals and is physically due to the non-uniform variation of the spin precession angle in the direction of electromagnetic propagation. This effect leads to a damping of the resonance even in the absence of relaxation damping — essentially because the exchange forces prevent wide opening up of the precession angles. The final energy loss is due to eddy current dissipation.

The magnitude of the exchange effect was first estimated by Kittel and Herring [11] ; however, these authors underestimated the significance of the effect. Macdonald [12] carried out a general solution of the exchange problem and pointed out the existence of such features as negative equivalent permeability and the difference in resonance line shapes due to power reflected from and transmitted through thin films. Rado and Weertman [13] showed that exchange effects should be observable at room temperature under suitable conditions and have demonstrated that their data can be fitted by the results of the analysis of Ament and Rado [14] (AR), including the occurrence of negative equivalent permeability.

AR and Macdonald both treat the case of the applied magnetic field parallel to the medium surface and perpendicular to the propagation direction. The present authors have found that the considerable mathematical complexity of the parallel case can be greatly reduced by treating the case of the magnetic field perpendicular to the medium surface. Consequently this situation has been applied now to thin films in order to determine the feasibility of exchange effect experiments.

Since the exchange anisotropy field is dependent on the skin depth and hence the propagation constant, a determination of the modes of propagation and permeabilities requires a simultaneous solution of Maxwell's equations and the equation of motion of the magnetization vector. The second part of the analysis consists of a solution of the boundary value problem for sheets (or films) of arbitrary thickness. From such a solution, explicit expressions are readily obtained for the reflection, absorption and transmission coefficients. This analysis has been outlined previously [15]. The expressions, though explicit, are sufficiently complicated so that numerical calculations were carried out on the Lincoln IBM 704 computer. Curves have been constructed of the reflection, absorption and transmission coefficients as functions of magnetic field through resonance for the following parameters :

Effective exchange constant

$$A' = 4A/M_s\,\delta_0^2 = 0.1, \quad 0.25, \quad 0.5, \quad 1.0 ;$$

Bloch-Bloembergen damping

$$2/\gamma T = 0, 10, \quad 50, \quad 200 \text{ oe} ;$$

Film thickness to classical skin depth ratio $2d/\delta_0 = 0.1, \ 0.2, \ 0.4, \ 1.0.$

From such plots the exchange shift δU, the line width ΔH, and the positions of possible subsidiary resonances may be obtained. That secondary resonances are at all conceivable arises form the following considerations. It is a result of the analysis that for one of the exchange propagation modes the skin depth is greater than the wavelength on the low field side of resonance. This means that interference effects could exist when an integral number of half-wavelengths fit into the film thickness, and thus give rise to subsidiary absorption peaks. If such peaks could be observed, they would be clear-cut evidence of exchange, since, for the ordinary case of a metal without exchange, the skin depth is always less than the wavelength. Because the modes cannot be observed independently, and because of the likely addition of relaxation damping, it is of course necessary to proceed through the computations indicated above, to see if the theory actually predicts such body resonances.

At the present time all the theoretical data have not been analyzed, and only preliminary experimental results are available. However, some com-

parison between theory and experiment can already be made of various exchange effect manifestations.

1. Exchange Shift δH. — This is generally small compared to the resonance field — being at most 150 oersteds.

2. Differences in Magnetic Field for Max. Absorption, Transmission and Reflection. — Even though δH is small, it is not the same for the reflection and transmission coefficients. It is relatively easy to measure even very small field differences between the resonance peaks. So far agreement between theory and experiment is only qualitative.

3. Increase in Transmitted Power on Resonance. — The theory predicts that when exchange damping is dominant and the film is not too thin, the transmitted power should increase rather than decrease on resonance.

4. Subsidiary Peaks. — Highly damped peaks on the low field side of resonance appear in the theoretical reflection curves, and are much more sharply defined in the transmission plots. The position of these peaks checks with simple calculations of the wavelength to thickness ratios at which interference effects should occur. The experimental traces do indeed show numerous subsidiary peaks only on the low field side of resonance in both reflected and transmitted powers. The number of peaks decreases with decreasing film thickness and vanishes in films less than 1 000 Å, this also checks qualitatively with theory.

5. Line Width Variations. — The principal conclusions are that the width should increase with increasing frequency and film thickness.

A proposed plan now is to make measurements on a given film down to very low temperatures. Some data on conductivity as a function of temperature and film thickness in permalloy are available [16]. Thus the variation with temperature of the effective exchange constant A′ can be calculated, and the theory can be used to predict the behavior of above criteria 1 through 5 as a function of temperature. From matching the experimental curves to the appropriate theoretical plots, a value of the exchange constant A may be deduced.

The results of our theory are exact solutions as far as the particular chosen model is concerned. As Gurevich [17] and Rado [18] have discussed, under certain conditions the anomalous skin effect should be considered in ferromagnetic resonance in metals. In our case of thin films we have the additional possibility of influences from the anomalous conductivity due to electron scattering from the surface.

C. **Harmonic Generation.** — From simple considerations of the precession model, it appears that a plane specimen should be particularly suited for generation of harmonics by ferromagnetic resonance. The precession path about an axis in the plane of the film is highly elliptical because of demagnetization effects. From a straighforward calculation based on the equations of motion for the uniform mode (non-spin-wave treatment), it can be shown that in a plane specimen an alternating component of magnetization is generated in the Z-direction (dc. field) at twice the exciting frequency, of magnitude

$$\delta m_z = \frac{4\pi\, M(H_R + 4\pi\, M)\, M h_x^2}{4(H_R + 2\pi\, M)^2\, (\Delta H_a)^2}.$$

This shows the second power dependence on the exciting r.f. field h_x, as well as the inverse dependence on the line width ΔH_a in terms of applied field.

We can define an intrinsic conversion efficiency as the ratio of " harmonic susceptibility " $\frac{\delta m_z}{h_x}$ to the usual fundamental susceptibility $\frac{m_x}{h_x}$. Then

$$\text{C. E.} = \frac{\delta m_z}{m_x} = \frac{4\pi\, M h_x}{2(2H_R + 4\pi\, M)\, (\Delta H_a)}.$$

The maximum theoretical C. E. under our experimental conditions is approximately

$$\frac{10^4 \times 1}{2(2 \times 10^3 + 10^4)\, 10^2} \cong \frac{1}{2} \times 10^{-2}.$$

For a spherical sample, the C. E. would be much more unfavorable, namely

$$\frac{\delta m_z}{m_x} = \frac{1}{4} \frac{h_x}{H_R}.$$

We have observed harmonic power at 18 GHz. from magnetron exitation at 9 GHz of a dual mode cavity capable of oscillating at the fundamental and orthogonal harmonic frequency. Experiments are being carried out to determine the conversion efficiency. Our aim is to establish a definition of conversion efficiency which is an intrinsic property of the material — independant of a specific geometrical arrangement.

D. **Generation of d.c voltage by FMR.** — A new method of detecting ferromagnetic resonance (FMR) has been discovered in thin films which is about two orders of magnitude more sensitive than methods which depend on changes in cavity Q. Upon excitation of FMR, a d.c. signal can be taken off two wires soldered to the permalloy film. For detection purposes the incident microwaves should be amplitude modulated. Minimum power of approximately 0.5 watts peak incident on the

cavity is necessary, but the effect can also be observed in a wave-guide. Resonance from 10^{15} spins ($\Delta H = 100$) can be detected with such low noise level that 10^{13} spins ought to be readily detectable. The relative sensivity increases for thinner films.

While these experiments were in progress, workers at the Polytechnic Research Institute of Brooklyn, U. S. A., already reported [19] discovery of the same effect. These authors have considered the Hall effect as a possible explanation of this phenomenon. Our evidence for the extraordinary microwave Hall effect is the following : 1) Proper geometry is necessary. 2) Polarity reversal of d.c. signal with reversal of d.c. magnetic field. 3) Phase reversal of signal in going through FMR. It is possible to derive a rudimentary expression based on the extraordinary Hall formula [20] $e_H = R_1 MJ$. The result is $e_H = \frac{R_1 \varkappa h_x^2}{4\pi\delta}$, where R_1 is the extraordinary Hall coefficient, $\varkappa$ the off-diagonal tensor susceptibility, h_x the r.f. magnetic field, and δ the skin depth. The resulting voltage, of the order of millivolts per cm per r.f. oe., agrees with experimentally found magnitudes, but of course neglects all phase effects between the r.f. magnetic field and eddy currents. Physically, the product of two r.f. terms, namely $M(\omega) J(\omega)$, gives rise to the d.c. term as well as higher harmonics. The second harmonic has been observed to appear on the two wires.

REFERENCES

[1] Griffiths (J. H. E.), *Nature*, 1946, **158**, 670.
[2] MacDonald (J. R.), *Thesis*, Oxford, 1950.
[3] Conger (R. L.) and Essig (F. C.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 915.
[4] Tannenwald (P. E.) and Seavey (M. H., Jr.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**,377. Kingston (R. H.) and Tannenwald (P. E.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 232.
[5] Crittenden (E. C., Jr.) and Hoffman (R. W.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 310.
[6] Zaveta (K.), *Czechkosl. J. Phys.*, 1956, **6**, 473.
[7] Hoffman (R. W.) and Eich (A. M.), Conf. on Magnetism, Boston, Mass., October 1956.
[8] Seavey (M. H., Jr.) and Tannenwald (P. E.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 292.
[9] Glass (S. J.) and Klein (M. J.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 288.
[10] Lubos Valenta, *Czech. J. Phys.*, 1957, **7**, 133.
[11] Kittel (C.) and Herring (C.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 725.
[12] MacDonald (J. R.), *Thesis*, Oxford, 1950 and *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 280.
[13] Rado (G. T.) and Weertman (J. R.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1386.
[14] Ament (W. S.) and Rado (G. T.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1158.
[15] Seavey (M. H., Jr.) and Tannenwald (P. E.), M. I. T. Lincoln Laboratory Q. P. R., 1 February 1957 and 1 May 1957 and *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Ser. II, 1957, **2**, 237.
[16] MacLeod (M. A.), M. I. T., Lincoln Laboratory Q. P. R., 1 November 1957.
[17] Gurevich (V. L.), *J. E. T. P.*, 1957, **33**, n° 6, 1497.
[18] Rado (G. T.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 330.
[19] Egan and Juretschke, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Washington meeting, April 1958.
[20] See e.g. Coren and Juretschke, *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 806.

DISCUSSION

Mr. Clogston. — Do you think that the effect you describe might also occur in ferrimagnetic materials exhibiting conductivity of the Verwey type ; for instance, nickel ferrite containing ferrous iron ?

Mr. Tannenwald. — As a matter of fact, the effect has also been observed by us in just this material. However, the geometry is not as straight-foward. Furthermore, rectification phenomena probably play a significant part here.

Mr. Suhl. — Some years ago C. Herring suggested that spin waves in metals might be accompanied by a d.c. current. Observation of such currents might be facilitated by the thin-film geometry. Perhaps this is an alternative to the Hall-effect explanation of the voltage generated in ferromagnetic resonance.

Mr. Tannenwald. — It is appropriate to consider other possibilities. The above mentioned comment may provide a useful approach, which has not been considered by us. Of course we must obtain detailed predictions of the proposed mechanism before reaching further conclusions.

FERROMAGNETIC RESONANCE IN POLYCRYSTALS

Ernst SCHLÖMANN,
Raytheon Mfg. Comp., Waltham, Mass., U. S. A.

Résumé. — On développe la théorie de la résonance ferromagnétique en milieu polycristallin dans le cas d'un champ d'anisotropie, soit très grand, soit très faible par rapport à l'aimantation à saturation. Les résultats expérimentaux obtenus pour des ferrites fortement anisotropiques à réseau cubique et hexagonal sont en accord satisfaisant avec la théorie.

Abstract. — The theory of ferromagnetic resonance in polycrystalline material is developed for the two cases in which the anisotropy field is either very large or very small compared with the saturation magnetization. Experimental results obtained with cubic and hexagonal ferrites of large anisotropy agree reasonably well with the theory.

1. **Introduction.** — Most of the phenomena of ferromagnetic resonance in single crystals are at present fairly well understood. The location of the absorption line is dependent on the shape of the sample, the orientation of the dc field with respect to the crystalline axes, and the effective gyromagnetic ratio which may differ appreciably from the value expected for free electrons. On the other hand, it has been rather difficult to explain the observed width of the absorption line. Many loss mechanisms have been considered in the literature, but good agreement between theory and experiment has been achieved only in very few cases.

In this situation it may seem presumptuous to try to understand finer details of the resonance behavior as observed in polycrystalline material. It may appear that such an understanding would require a detailed knowledge of the origin of the linewidth in single crystals. Closer inspection of the problem shows, however, that this is not necessarily true. In polycrystalline material an additional linebroadening mechanism is present, which, in many cases, so far outweighs all other mechanisms that they can be neglected in comparison. This additional linebroadening mechanism arises from crystalline anisotropy in conjunction with the polycrystalline character of the sample. It was first mentioned in the literature by Van Vleck [1] and later by Kittel and Abraham [2]. In the present paper this mechanism will be considered in detail.

Since polycrystalline material is much more readily available than single crystals, many of the experiments on ferromagnetic resonance have been performed with polycrystals. It is hoped that the present investigation will aid in interpreting such experiments and in extracting from them the physically significant data.

The theory of ferromagnetic resonance in polycrystals is made difficult by the fact that an interaction exists between the various crystallites of the sample. One contribution to this interaction arises from exchange forces. Because of their short-range character, however, exchange forces are not very important and can usually be neglected. The major part of the interaction arises from dipolar forces. The strength of the coupling is, therefore, proportional to the saturation magnetization M_s. On the other hand, the anisotropy field H_a $(= 2|K_1|/M_s$ for cubic materials) is a measure of the tendency of the grains to behave independently. It is convenient to distinguish between the case of strong coupling, in which $M_s \gg H_a$ and that of weak coupling, in which $M_s \ll H_a$. Different theoretical methods have to be used in the two cases.

2. **Strong coupling : $M_s \gg H_a$.** — This case was first investigated by Geschwind and Clogston [3]. The theoretical procedure appropriate under these conditions can be described as follows : At first the normal modes of the sample are investigated for the limiting case in which $H_a = 0$. Aside from the homogeneous mode, which is usually excited in resonance experiments, higher modes exist, which are not excitable by a homogeneous microwave field. The general calculation of the frequencies of these higher modes is rather complicated [4], but simple results are obtained for the limiting case in which the wavelength of the mode is very small compared with the sample dimensions. Under these conditions the physical boundary conditions can be replaced by periodic boundary conditions which are mathematically much more convenient. The normal modes in this limit are the so-called spinwaves. The presence of crystalline anisotropy introduces a small coupling between the homogeneous mode and those spinwaves whose wavelength is of the order of or larger than

the average linear grain size. In this way energy is transferred from the homogeneous mode to the spinwaves and the resonance line is broadened. For the wavelengths of interest, exchange forces are much smaller than dipolar forces and can usually be neglected. Energy can be transferred only to those spinwaves which have the same frequency as the homogeneous mode. The additional linebroadening is, therefore, critically dependent on the number of long wavelength spinwaves that are degenerate with the homogeneous mode. In this connection it is important to notice that the frequency of the homogeneous mode may lie outside the band of frequencies of the long wavelength spinwaves. Under these conditions no significant additional linebroadening should occur. On the other hand, the additional linebroadening should be very large if the frequency of the homogeneous mode is just below the upper boundary of the spinwave band, because the density of normal modes is very large there. Figure 1 demonstrates the dependence of the spinwave frequencies on wave number and magnetic field. It is evident that for spheres the frequency of the homogeneous mode lies above the spinwave band if the internal dc magnetic field is smaller than $4\pi M_s/3$. The additional linebroadening mechanism is, therefore, practically inactive if the measuring frequency is smaller than $\gamma 8\pi M_s/3$. A detailed calculation [5] shows that at frequencies just below this value the upper edge of the spinwave band can appear as a separate absorption peak in addition to the usual peak associated with the homogeneous mode. Figure 2 demonstrates the frequency dependence of the linewidth as expected for spherical samples. (1)

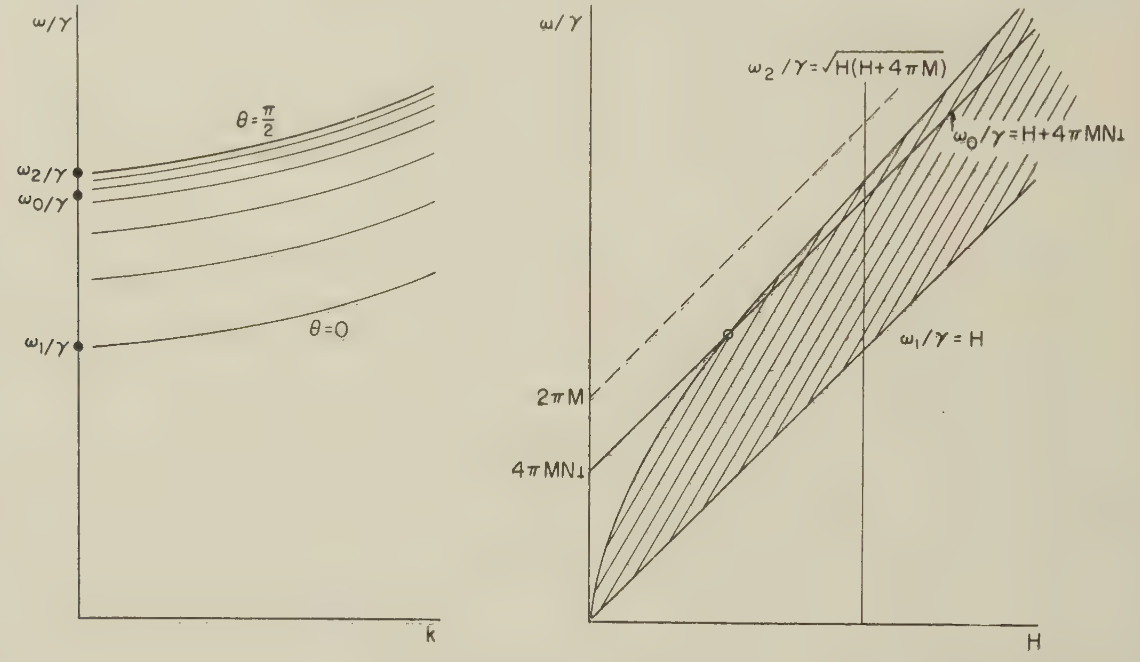


Fig. 1. — Dependence of the spin wave frequencies on the wave number k and the internal magnetic field H.

3. Weak coupling : $M_s \ll H_a$.

— In this case it is reasonable to neglect the coupling altogether. The individual grains then go through resonance independently, and the absorption as a function of field-strength is essentially proportional to the number of grains that have their resonance in a given interval (between H and $H + dH$) of applied field. This distribution has been calculated with the assumption that the only significant forces are those arising from Zeeman energy and anisotropy energy, and that the grains are orientated at random. The mathematical method used in this calculation is described elsewhere [6]. It can be shown generally that the distribution starts and ends with a finite step and that it has a logarithmic singularity, which corresponds to the saddle points of the resonance field surface. Figure 3 shows a set of such distributions. The calculation is based on the following assumptions ; 1) cubic symmetry, 2) first order anisotropy constant is negative, 3) higher order anisotropy constants are negligible. The distributions are plotted on a reduced scale, such that their width is not dependent on the dimensionless anisotropy parameter $k = \gamma H_a/\omega$. It should be noticed that for $k \gtrsim 0.5$

(1) *Note added in proof.* C. R. Buffler has recently confirmed the theoretical predictions by measurements on polycrystalline yttrium iron garnet Paper presented at the Conference on Magnetism, Philadelphia, November 1958, to be published in *J. Appl. Phys.*

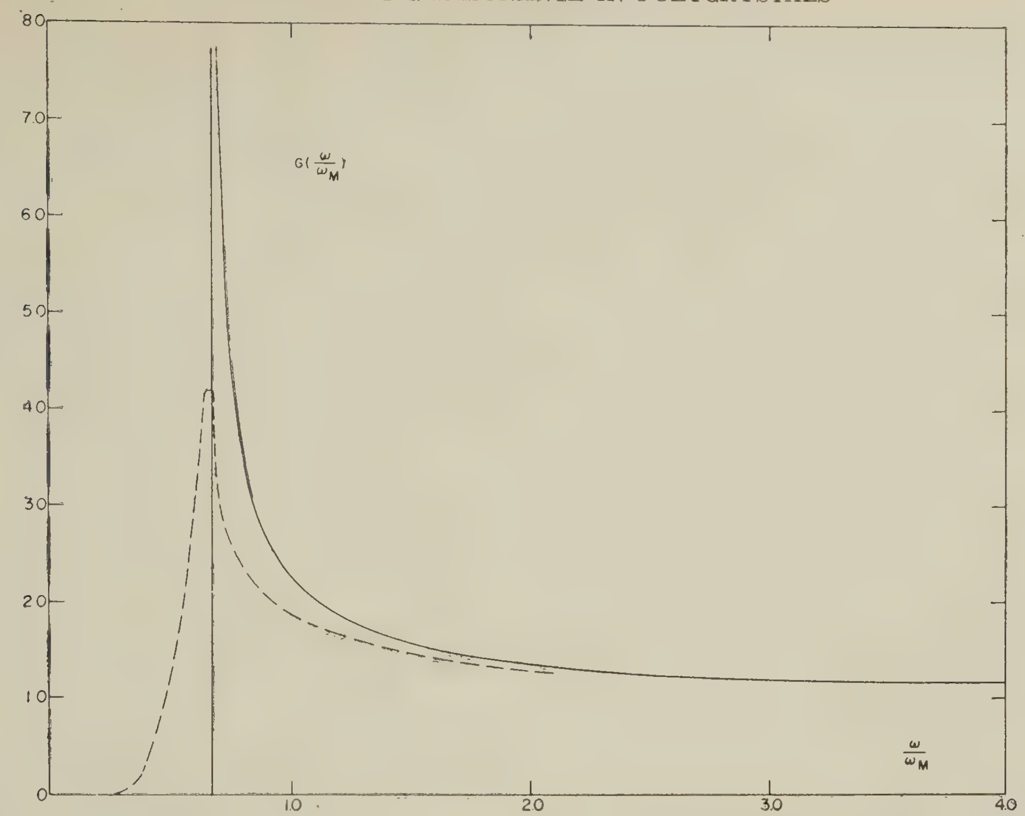


FIG. 2. — Theoretical frequency dependence of the anisotropy contribution to the linewidth in spherical samples. The ordinate is the linewidth divided by $2.07\, H_a^2/4\pi M_s$. The full line is obtained neglecting exchange effects and intrinsic dissipation. The broken line is obtained with the exchange correction.

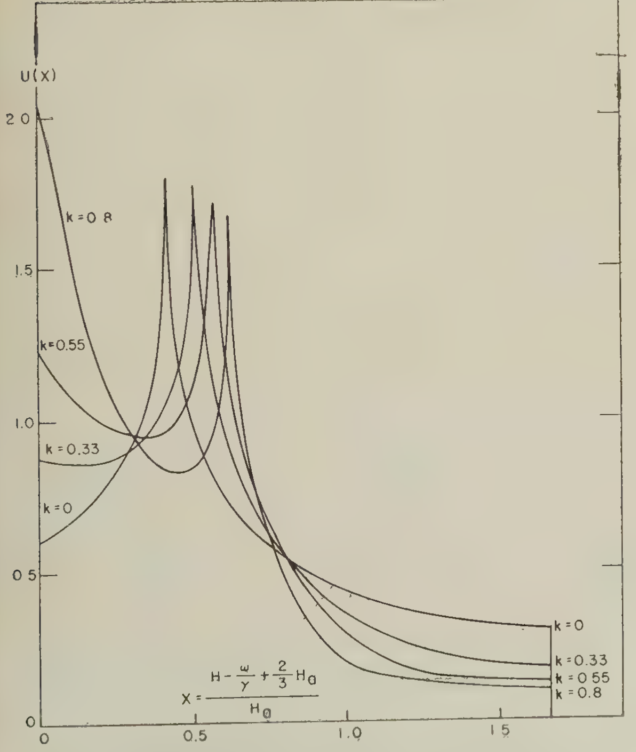


FIG. 3. — Reduced distribution for various values of the anisotropy parameter $k = \gamma H_a/\omega$.

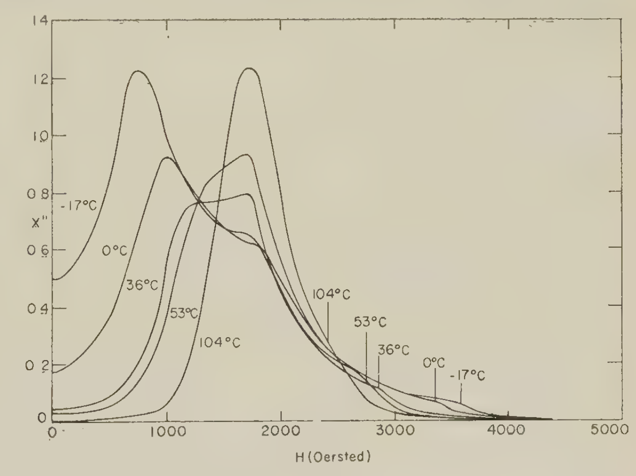


FIG. 4. — Absorption curves for $NiFe_{1.3}Al_{.7}O_4$ quenched from 1 200 °C. Measurements at various temperatures.

a secondary absorption maximum is predicted which corresponds to resonance in the easy direction. Figure 4 shows a set of experimental absorption curves obtained at X-band with a nickel-ferrite-aluminate [7]. It is seen that the line is comparatively narrow at high temperatures and that the structure at lower temperatures can be undesrtood, if one assumes that the anisotropy

field increases with decreasing temperature. Figures 5-8 show examples of resonance curves in



FIG. 5. — Measured and calculated absorption line for $NiFe_{1.3}Al_{.7}O_4$ at 104 °C. $H_a = 620$ Oersted, $g = 3.88$, $k = 0.33$.

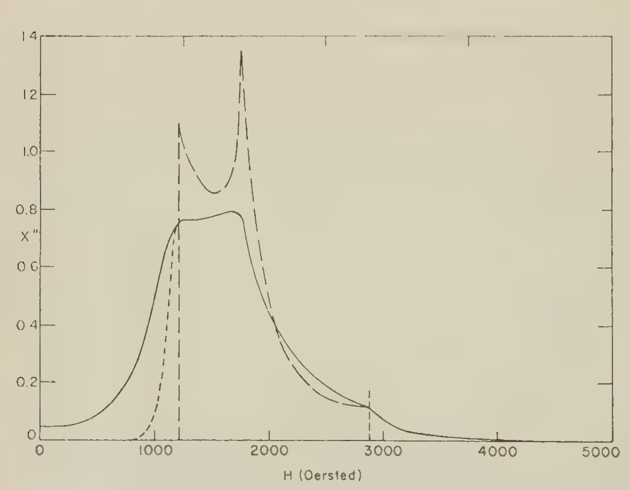


FIG. 6. — Measured and calculated absorption line for $NiFe_{1.3}Al_{.7}O_4$ at 36 °C. $H_a = 1\,030$ Oersted, $g = 3.85$, $k = 0.55$.

which a detailed comparison of experiment and theory has been made. The theoretical curves are normalized in such a way that the areas under the curves agree. For the purpose of this normalization the experimental curves have been slightly modified in the range of very small fields (broken lines), where the theory can not be expected to be applicable. Reasonably good agreement is obtained in all cases, if one assumes that the first

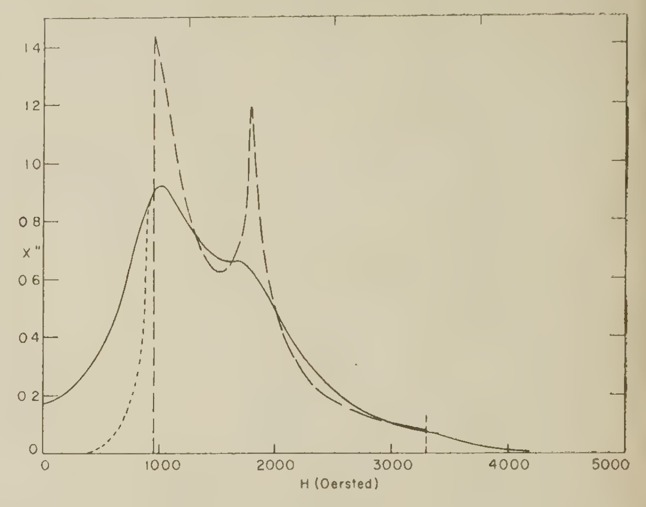


FIG. 7. — Measured and calculated absorption line for $NiFe_{1.3}Al_{.7}O_4$ at 0 °C. $H_a = 1\,410$ Oersted, $g = 3.83$, $k = 0.75$.

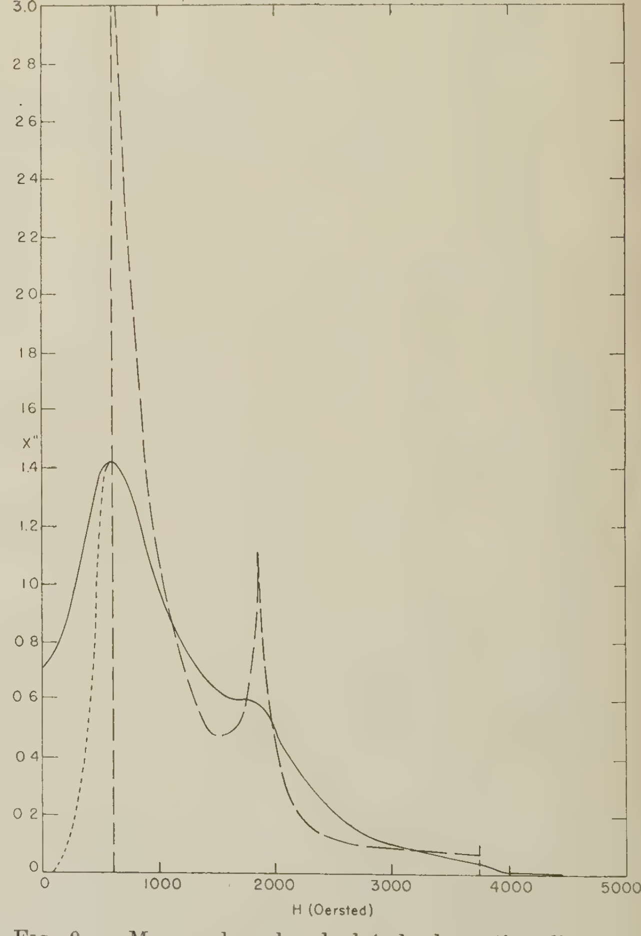


FIG. 8. — Measured and calculated absorption line for $NiFe_{1.3}Al_{.7}O_4$ at — 25 °C. $H_a = 1\,880$ Oersted $g = 3.89$, $k = 1.0$.

order anisotropy constant is negative and that higher order anisotropy constants are negligible. It is seen that the experimental curves are not exact but only smeared out images of the theoretical curves. This is to be expected in view of the approximations involved in the calculation of the theoretical curve. Figure 9 shows the temperature dependence of the g-value and the anisotropy field as inferred from the absorption lines. It is seen that the anisotropy field increases rapidly with decreasing temperature and that the g-value is practically independent of temperature.

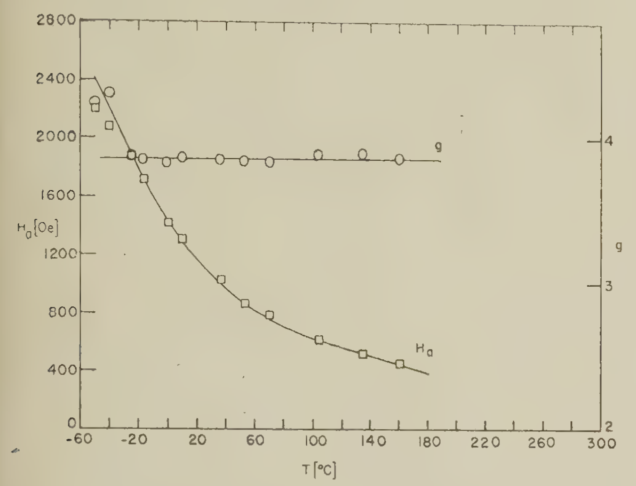


Fig. 9. — Anisotropy field and g-value versus temperature for $NiFe_{1.3}Al_{.7}O_4$ quenched from 1 200 °C.

The mechanism discussed above is by no means the only one capable of explaining a secondary absorption maximum. It is known that in the vicinity of the compensation point of angular momentum a secondary maximum can occur due to the excitation of the exchange mode of ferrimagnetic resonance [8, 9]. The two mechanisms can be distinguished experimentally if circularly polarized radiation is used to excite the resonance. In the present experiments no evidence for the excitation of the exchange mode has been observed. It is felt that resonance experiments on nearly compensated ferrites are liable to be strongly influenced by anisotropy effects, because the effective anisotropy field involves the saturation magnetization in the denominator.

The theory can, of course, also be applied to materials with other than cubic summetry. Detailed calculations have been made for hexagonal materials with a preferential plane (negative uniaxial anisotropy). In this case it was necessary to take higher order anisotropy into account. The theory appears to be in good qualitative agreement with experiments performed by R. V. Jones [10]. An example is shown in Figure 10. In this case three resolved maxima occur. They correspond to grains in which the dc field is applied along the easy, the intermediate, and the hard direction respectively. The separation of the two lowest peaks is a measure of the anisotropy in the preferential plane. In the present case the neglect of dipolar interaction is less well justified because the material has an appreciable magnetic moment.

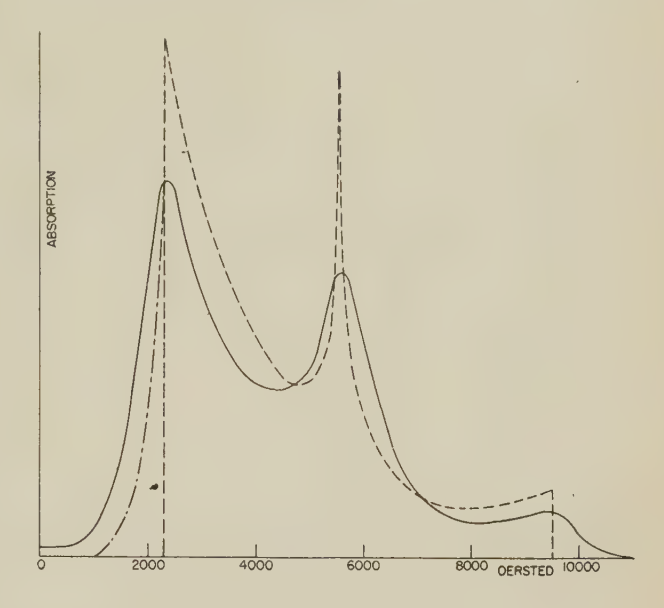


Fig. 10. — Measured and calculated absorption line for $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ measured at 15 967 Mc.
The theoretical curve is valid for $g = 2$, $k_1 = 0.663$, $k_2 = 0.0737$, $k_3 = 0$, $k_4 = 0.0212$.

4. **Conclusions.** — It appears that anisotropy broadening is in many cases the dominant line-broadening mechanism in polycrystalline ferrites. If the anisotropy field is very small compared with the saturation magnetization the theory predicts an essentially Lorentian absorption line, whose width depends quite strongly on the frequency and the shape of the sample. If the anisotropy field is very large compared with the saturation magnetization the absorption line should have a definite structure. From an analysis of this structure detailed information about the various anisotropy constants can be obtained.

Acknowledgements. — A large part of the work reported in this paper was performed in co-operation with J. R. Zeender, who has carried out the resonance experiments on nickel — ferrite — aluminates described in Sec. 3. The samples for these experiments were provided by Dr. S. Blum and by Mr. J. Zneimer. I should like to thank Prof. R. V. Jones for making his experimental results available prior to publication. Many stimulating discussions with Dr. M. Sirvetz and Dr. H. Statz are gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] Van Vleck (J. H.), *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 266.
[2] Kittel (C.) and Abraham (E.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 233.
[3] Geschwind (S.) and Clogston (A. M.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 49.
[4] Walker (L. R.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 390.
[5] Schlömann (E.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **6**, 242.
[6] Schlömann (E.), *J. Phys. Chem Solids*, 1958, **6**, 257.
[7] Schlömann (E.) and Zeender (J. R.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 341.
[8] Wangness (R. K.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 831 ; *Amer. J. Phys.*, 1956, **24**, 60.
[9] Dreyfus (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 552 ; 1955, **241**, 1270.
[10] Jones (R. V.), Private communication.

DISCUSSION

Mr. Artman. — I recollect that in your analysis the individual grain resonances have zero line width. Is it mathematically feasible, and if so do you believe it worthwile, to carry out your calculations for individual resonances of finite line width.

Mr. Schlömann. — I believe that such a calculation is feasible and probably also worthwhile. One should not forget, however, that the theory described in Sec. 3 involves as an essential approximation neglect of dipolar interaction. In many cases it is probably more important to take this interaction into account them to allow for the intrinsic line-width of the individual grains.

Mr. Teale. — I have carefully measured the resonance absorption line shape of polycrystalline spheres of Yttrium iron garnet. The effective g factors calculated using the magnetic field at the resonance peak showed an increase of about 4 % between porosities of 7 % and 40 %. Within the accuracy of its determination ($\sim$ 1 %) the g factor calculated using the field at the centre of gravity was independent of the porosity. These observations indicate that the g factor should be determined using the centre of gravity when assymetric resonance absorption curves are observed.

Mr. Schlömann. — I agree that the determination of the centre of gravity of the absorption line yield reliable g-factors if such measurements can be done sufficiently accurately. It can be shown from the theory described above that the centre of gravity is to first order independent of the anisotropy field. Similar considerations hold for the case of linebroadening caused by porosity (paper presented at the Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Boston 1956).

NUCLEAR SPIN INTERACTIONS IN FERROMAGNETICS AND ANTIFERROMAGNETS

By H. SUHL,
Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, U. S. A.

Résumé. — Dans un cristal ferromagnétique ou antiferromagnétique le couplage hyperfin entre électrons et noyaux des ions magnétiques ou non-magnétiques se traduit par un certain élargissement de la raie de résonance nucléaire. (Ce phénomène est déjà connu pour les échantillons paramagnétiques.) Moyennant ce couplage hyperfin, un noyau particulier excite une onde de spin virtuelle qui est réabsorbée par un des autres noyaux. Ce processus est équivalent à un couplage à distance entre spins nucléaires. Étant donné que la direction d'aimantation fournit un axe privilégié, ce couplage est anisotrope par rapport à cet axe. Ainsi on obtient une réduction de temps de relaxation transversal, T_2. Si l'on a plusieurs espèces de noyaux dans l'échantillon examiné, le temps T_1 est susceptible d'être réduit par le même mécanisme, ce qui rend possible le passage d'énergie des noyaux considérés vers les autres noyaux.

Abstract. — In a ferromagnetic or antiferromagnetic crystal the hyperfine coupling between the electrons and the nuclei of the magnetic or nonmagnetic ions leads to a certain broadening of the nuclear resonance line. (This phenomenon is already known for samples in the paramagnetic state.) Via the hyperfine coupling a particular nucleus excites a virtual spin wave, which is reabsorbed by one of the other nuclei. This sequence of events is equivalent to a long range interaction between the nuclear spins. Since the direction of magnetization furnishes a preferred axis, this coupling is anisotropic with respect to this axis. Thus one obtains a reduction in the transverse relaxation time, T_2.

If there are several nuclear species in the sample under examination, the time T_1 may be shortened by the same mechanism, which enables energy to flow from the species under consideration to the other species.

Nuclear resonance experiments in magnetic materials have so far been confined to the nonmetallic nuclei in antiferromagnetics only ; no successful experiments on the metallic nuclei in either ferro or antiferromagnets have been reported to date. In a brief previous publication [1], nuclear resonance in magnetic substances was shown to be subject to a special line broadening mechanism which may make such observations more difficult or at any rate may call for different experimental techniques. In this paper we shall give a somewhat more detailed account of the effect.

The individual nuclear spin is coupled to the magnetic electrons through the hyperfine interaction, and, usually to a lesser extent, through the dipolar forces which we hereafter neglect. For the metal nuclei the hyperfine coupling comes about through configuration interaction which promotes a fraction of the inner s-electrons to outer orbits leaving behind partially filled, polarized s-shells. For the non-metallic nuclei it frequently comes about through covalency effects, as the result of which the wave functions of the magnetic electrons become admixed to those of the outer electrons of the non-metallic ions and conversely (The experiments of Jaccarino and Shulman, discussed elsewhere in this conference are a case in point). Clearly the hyperfine coupling can produce simultaneous transitions between the states of the nuclear spin system, and between the states of the electronic spin system. The nuclear spin states are adequately described, as a first approximation, by products of wave functions of the individual spins. On the other hand the electron spins, tightly coupled to each other by exchange forces, must be described by the appropriate collective states, the " spin-waves ".

We begin by calculating the effective nuclear spin interaction in a simple cubic ferromagnet confining attention to the metal ions. The second order correction to the effective nuclear spin Hamiltonian due to the hyperfine interaction, $H^3 = A \, \Sigma \, \mathbf{I}_i \, \mathbf{S}_i$ is given by

$$-\sum_k \frac{\langle \, \mathrm{O}|H^1| \, 1_k \, \rangle \, \langle \, 1_k \, |H^1|\mathrm{O} \, \rangle}{\varepsilon_k} \qquad \text{(i)}$$

where $|0\rangle$ is the ground state of the electronic spin system (i.e. the fully aligned state), and where $|1_k>$ is the state with one spin wave, of wavenumber $\boldsymbol{k}$, excited. ε_k is the energy of $|1_k\rangle$ relative to that of the ground state, and the summation extends over the reciprocal lattice. To evaluate the matrix elements in (i) we write the hyperfine interaction in terms of the usual raising and lowering operators S^+, S^- etc...

$$(\mathbf{I}_i \, \mathbf{S}_i) = \frac{1}{2} (I_i^+ \, S_i^- + I_i^- \, S_i^+) + I_i^z \, S_i^z$$

and express S_i^+, S_i^- as Fourier series :

$$S_i^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k S_i^+ e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} ; \quad S_i^- = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k S_k^- e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}$$

The spin-wave states $|1_k\rangle$ are related to $|0\rangle$ by the equation

$$|1_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S}} . S_k^- |0\rangle .$$

On the other hand $S_k^+|0\rangle = 0$, since $|0\rangle$ is already the fully aligned state. Using these definitions, we find that the effective nuclear interaction (i) becomes

$$-\frac{SA^2}{2} . \sum_{ij} \left[(I_j^- I_i^+) \left(\frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}}{\varepsilon_k} \right) \right]. \qquad \text{(ii)}$$

The range function

$$R(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{\mathbf{kr}}}{\varepsilon_k}$$

is evaluated by making the quadratic approximation to the spin wave spectrum

$$\varepsilon_k = \hbar(\omega_H + \omega_{ex}\, a^2 k^2) \qquad \text{(iii)}$$

where $\hbar\omega_H$ is the energy of one spin in the applied d.c. field minus the steady demagnetizing field, $\hbar\omega_{ex} = 2JS$ the exchange energy and a the lattice spacing. Demagnetizing effects due to the spin waves themselves are not taken into account in equations (ii) and (iii). They lead to additional terms in the interaction (ii) of the form $I_i^+ I_j^+$ and $I_i^- I_j^-$ which give rise to satellite lines, and they also modify the spin wave energy (iii). We evaluate $R(r)$ on the assumption that $r \gg a$. Since most of the contribution to the linewidth does come from such distances, no serious error is thereby incurred. If $r \gg a$, we may take the sum over k to extend to infinity and may replace it by an infinite integral.

The result is $R(r) = \frac{1}{4\pi\, \hbar\, \omega_{ex}} \frac{a}{r} e^{-\sqrt{\frac{\omega_H}{\omega_{ex}}} \frac{a}{r}}$, and so the effective nuclear interaction becomes

$$H_{eff} = (A^2 S / 8\pi\, \hbar\, \omega_{ex}) \sum_{i \neq j} (a/r_{ij})\, e^{-\sqrt{(\omega_H/\omega_{ex})}(r_{ij}/a)}\, I_i^- I_l^+ . \qquad \text{(iv)}$$

This causes a broadening of the resonance line, whose root mean square moment is given by Van Vleck's formula [2]. In the present instance Van Vleck's formula gives

$$\sqrt{<\Delta\nu^2>} = S \left(\frac{I(I+1)}{24\,\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\omega_{ex}}{\omega_H} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{A}{h} \frac{A}{h\, \omega_{ex}} \qquad \text{(v)}$$

and since the " exchange like " and " dipole-like " parts of the interaction are about equal, no appreciable narrowing of the linewidth (v) is to be expected.

The case $r_i = r_j$, which violates the assumption $|r_i - r_j| \gg a$, is of some slight interest. It represents the self-energy of the individual nuclear spin due to its interaction with the electronic spin-wave field. In that case the upper limit k_{max}, of order $2\pi/a$ must be taken into account explicitly, since the infinite sum would diverge. Integration up to $k_{max} \sim 2\pi/a$ gives, for $\omega_a \ll \omega_{ex}$, the approximate result

$$(S A^2 / 8\pi\, h\, \omega_{ex}) \sum_i I_i^- I_i^+ . \qquad \text{(vi)}$$

Since $I_i^- I_i^+ = I(I+1) - I_i^z - (I_i^z)^2$, we see that the self-energy gives a shift in the effective field for nuclear resonance, and, unless $I = 1/2$, also a quadrupole distortion of the level spacing. Both effects are of the same order as the linewidth and therefore probably hard to resolve.

We now turn to the antiferromagnetic case. Let us first consider only the metallic ions, assuming the " up " and " down " spin ions to occupy alternate sites on a simple cubic lattice. Since the lowest excitation energy of an antiferromagnet is rather high, of order of the geometric mean of exchange and anisotropy energy, one would expect a smaller nuclear linewidth than in the ferromagnet. However, the zero-point motion of the antiferromagnetic array is more violent, and hence the numerator of H_{eff} in formula (i) is also greater, In the actual calculation, since the exact elementary excitations of antiferromagnets are not known, we have to ressort to the " harmonic oscillator " approximation to the spin deviations. In that approximation, the spin-raising and lowering operators S^+, S^- on sublattices (1) and (2) are expressed in terms of two sets of harmonic oscillator creation and destruction operators as follows

$$\frac{1}{\sqrt{2S}} S_i^{+(1)} = \sqrt{2/N} \sum_k e^{-ikr_i(1)} (\mu_k a_k^{(1)} + \nu_k a_k^{*(2)}) \qquad \text{(vii)}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2S}} S_i^{+(2)} = \sqrt{2/N} \sum_k e^{ikr_i(2)} (\nu_k a_k^{*(1)} + \mu_k a_k^{(2)})$$

where

$$\mu_k = \cosh 0_k/2 ; \qquad \nu_k = -\sin h\, 0_k/2 ;$$

$$\tanh 0_k = -\frac{\gamma_k}{1 + (\omega_a/\omega_{ex})},$$

where $\gamma_k = \frac{1}{2} \sum_{\rho} \cos \boldsymbol{ka}$ and where $h\omega_a$, $h\omega_{ex}$ are the anisotropy and exchange energies respectively, the latter defined as previously. The energy of a single excitation is now

$$\varepsilon_k = h\, \omega_{ex} \sqrt{\left(1 + \frac{\omega_a}{\omega_{ex}}\right)^2 - \gamma_k^2} .$$

When the substitution (vii) is made into formula (i) for the effective interaction, it is immediately found that the only interactions of the $I^+ I^-$ -type occur between nuclei on the same

sublattice. Nuclei on opposite lattices interact according to $I^+ I^+$ and $I^- I^-$, leading to satellite lines. On the same sublattice say 1, substitution of (vii) in (i) gives

$$- SA^2 \sum_{i \neq j} I_i^{(1)-} I_j^{(1)+} \frac{1}{N} \sum \frac{\mu_k^2 + \nu_k^2}{\varepsilon_k} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i(1) - \mathbf{r}_j(1))}$$

Utilizing the definitions of μ_k, ν_k expanding ε_k to second order in ka to correspond to the quadratic approximation in the ferromagnetic case, we find if $\hbar \omega_a \ll \hbar \omega_{ex}$

$$H_{eff} = \frac{SA^2}{2} \sum_{ij} I_i^{(1)-} I_j^{(1)+} \frac{1}{N} \sum \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i(1) - \mathbf{r}_j(1))}}{\hbar \omega_a + \hbar \omega_{ex} a^2 k^2}$$

just as for the ferromagnet. The only differences is that $\hbar \omega_a$ replaces $\hbar \omega_H$; that is to say the anisotropy field replaces the effective dc field, in this, as well as the subsequent moment calculation.

If the hyperfine interactions of the non-metallic ions are included the calculations become much more complex. For example in MnF_2, each electron spin is coupled to its own manganese ion and to the six fluorines surrounding it. Eeach I_i in the previous calculation is now a linear sum of a manganese and six fluorine nuclear spins, and the effective interaction will thus include a coupling of fluorine and manganese nuclei. Hence if the Mn-nuclei have an adequate heat capacity, a T_1-type of relaxation time for the fluorine nuclei will result. The linewidth or the " T_2 " of the fluorine nuclei will continue to be determined chiefly by the fluorine interaction, and will be of the order of magnitude calculated above, with appropriate values for A. (Actually for the fluorines the order of magnitude is less than the value calculated for direct dipole-dipole interaction.) There will also be some slightly interesting side-effects. For example, since each fluorine nucleus is coupled to three neighboring magnetic electrons, self-energy term will arise not only from $r_i = r_j$ as previously, but also from terms in which r_i r_j are linked through one fluorine ion. Conversely, since a particular electronic spin has more than one fluorine neighbor, terms with $r_i = r_j$ will contribute somewhat to the linewidth as well as to the self-energy.

Finally we remark that in ferromagnetic metals, too, the same nuclear line broadening mechanism takes place, though the analysis must be reformulated to take account of the fact that the electrons are itinerant.

REFERENCES

[1] Suhl (H.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 606.
[2] Van Vleck (J. H.), *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1158.

DISCUSSION

Mr. Nagamiya. — Did you include the anisotropy for the electronic spin system ? Nakamura (reported at Leiden Conference on Low Temperature Physics, June, 1958) took it into account and found that the anisotropy constant influences seriously the range and constant of the nuclear indirect coupling.

Mr. Suhl. — Yes, I did take anisotropy into account, in the form of an effective field.

Mr. de Gennes. — Would your interaction be effective in bringing out some new sort of nuclear ferro- or antiferro-magnetism ?

Mr. Suhl. — The effective nuclear exchange field is of the order of at most a few hundred gauss; that is to say, small compared with the effective field at the nucleus due to the electronic sublattices. Therefore, at temperatures sufficiently low for the exchange field to become important in ordering the system, the effective field due to the sublattices will already have established essentially perfect order among the nuclear spins.

Mr. Kittel. — Could you kindly explain in another way why the indirect interaction is anisotropic ?

Mr. Suhl. — The direction of magnetization provides the preferred axis, and causes the interaction to have axial rather than spherical symmetry.

HIGH FIELD ANTIFERRO-, FERRI- AND PARAMAGNETIC RESONANCE AT MILLIMETER WAVELENGTHS (1)

By S. FONER (2),

Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington, U. S. A.

Résumé. — Les champs magnétiques pulsés ont été employés pour faire varier le couplage à haute fréquence des systèmes antiferro-ferri- et paramagnétiques dans les ondes de longueur de 4 à 8 millimètres. On montre des exemples d'expériences de résonance pour chacun de ces systèmes magnétiques et les résultats sont décrits et discutés. Pour compléter les mesures précédentes, on a mesuré les susceptibilités magnétiques des monocristaux de MnF_2 et Cr_2O_3. On indique ensuite des applications aux appareils à haute fréquence.

Abstract. — Pulsed magnetic fields have been employed to " tune " the high frequency magnetic interactions of antiferro-ferri- and paramagnetic systems to 4 mm and 8 mm wavelengths. Examples of resonance experiments for each of these magnetic systems are given, the nature of the information obtained is reviewed, and results of these experiments are summarized. Related magnetic measurements are also described ; a detailed summary of susceptibility measurements for single crystal MnF_2, CoF_2 and Cr_2O_3 is given. Applications to high frequency devices are indicated.

Pulsed magnetic fields up to 750 kilogauss, produced by capacitor discharge through suitably designed coils [1], permit a variety of investigations [2], [3] which heretofore were not possible. In particular, magnetic resonance phenomena which involve large effective internal fields often occur in the high-frequency ranges not yet attained with present day technology. However, the high intensity pulsed fields may be used to " tune " the resonance to relatively low frequencies (35 to 70 kMcps) dictated by source power, pulse detection sensitivity and space limitations. In this paper, several examples of such resonances in anti-ferro- ferri- and paramagnetic materials are briefly described in order to demonstrate the scope and limitations of the technique. In order to interpret the resonance experiments additional detailed magnetic data are often required. A summary of these magnetic measurements is also presented. Because present information is most limited for antiferromagnets, more details of both the resonance and magnetic measurements are presented for this class of materials. Finally, some brief remarks concerning possible high-frequency applications of these materials and the pulsed field technique are also presented. The details of these various investigations are to be published elsewhere.

1. Antiferromagnetic Resonance. — The resonance condition for an uniaxial antiferromagnetic single crystal, derived by Kittel [4], Keffer and Kittel [5] and others [6] for $H_0 < (2H_E H_A)^{1/2}$ is given by

$$\omega/\gamma = \left[2H_E H_A + \frac{(\alpha H_0)^2}{4}\right]^{1/2} \pm \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) H_0$$

where ω is the angular frequency, γ is $ge/2mc$, H_E is the exchange field, H_A is the anisotropy field, $\alpha = \chi_{//}/\chi_{\perp}$ (obtained from independent magnetic data), and H_0 is the applied field parallel to the easy axis. Estimates show that for most antiferromagnetics ($H_E H_A$) is so large that low field observation requires one to one-tenth millimeter wavelength radiation. The high field mode can be observed at much lower wavelengths if H_0 is sufficiently large [4], [5]. The present capacitor discharge system [1], (2 000 μF, 3 000 V) and coils permit measurements at 70 kMcps with fields up to 600 kilogauss at room temperature and up to 350 kilogauss at 4.2 °K when a suitable Dewar assembly is inserted into the pulsed field coil. This range of fields permits a survey of many antiferromagnets. To date single-crystal MnF_2, Cr_2O_3, $FeTiO_3$, MnO, α-Fe_2O_3, FeF_2, CoF_2, CoO, and NiO have been examined ; the results for the first two are summarized below, the next three appear to be more complex and are still being investigated, and no resonance has yet been observed in the last four. The important quantity, H_A, is obtained as a function of temperature from the resonance data — it is difficult to estimate or measure by other means. The normalized angular dependence of this resonance for $\alpha = 0$, obtained by numerical methods, and shown in figure 1, indicates that for low ω/γ accurate alignment of the crystal is neces-

(1) The research reported in this document was supported jointly by the U. S. Army, U. S. Navy and U. S. Air Force under contract with Massachusetts Institute of Technology.

(2) Staff member.

sary for this resonance mode to be observed.

A second resonance for $H_0 > (2H_E H_A)^{1/2}$, just after " spin-flop ", should be observed when $H_0 = [2H_E H_A + (\omega/\gamma)^2]^{1/2}$. The angular dependence of this mode, shown in figure 2, indicates

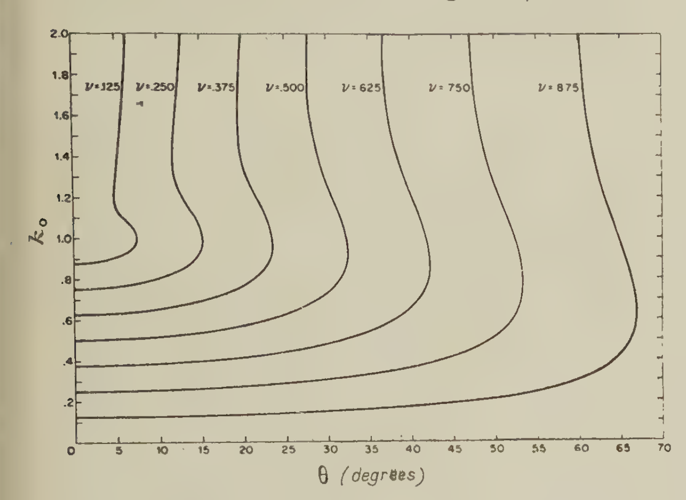


FIG. 1. — Angular dependence of antiferromagnetic resonance for an uniaxial crystal. Symbols :

$k_0 = H_0/(2H_2 H_A)^{1/2}$, $\nu = (\omega/\gamma)/(2H_E H_A)^{1/2}$,

θ is the angle between H_0 and the c-axis.

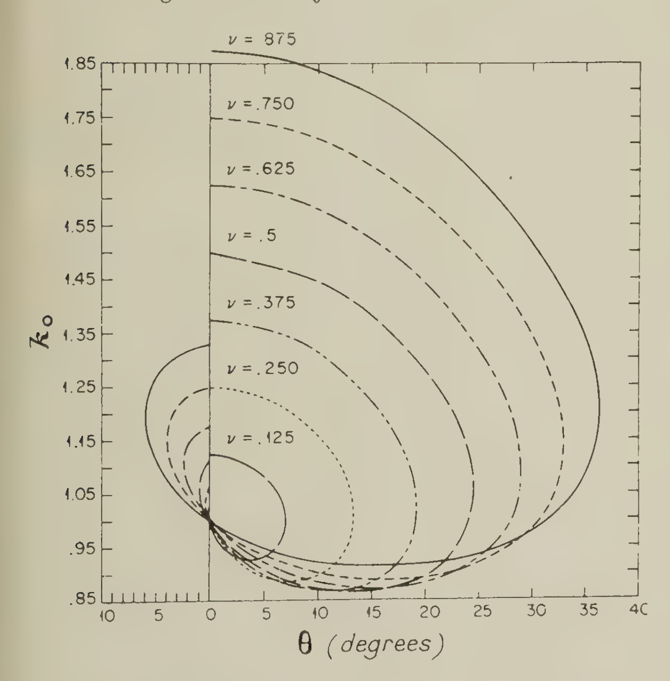


FIG. 2. — Angular dependence of second mode. The curves on the left of θ = 0° may be observable. Those on the right correspond to non-equilibrium conditions (not observable).

that for our parameters some good fortune is essential in order to observe this resonance. (This behavior is borne out by many experiments.)

The results for MnF_2 [7], [8], summarized in figure 3, demonstrated that the molecular field approximations and the dipolar source of H_A pre-

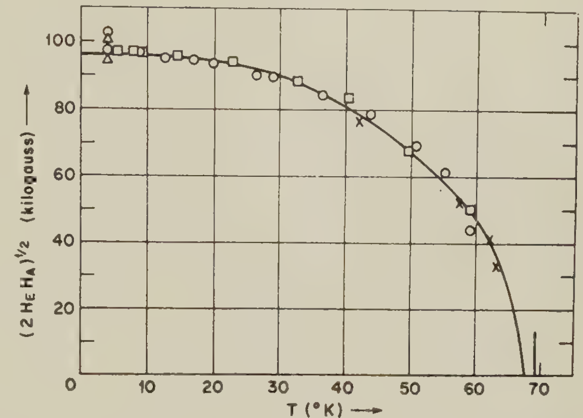


FIG. 3. — Temperature dependence of $(2H_E H_A)^{1/2}$ for MnF_2. Solid curve — predicted Brillouin function for $S = 5/2$, triangles — 4 mm data, circles and squares — 8 mm data, crosses — high frequency data of Johnson and Nethercot (ref. 24).

dicted by Keffer [9] were satisfied in magnitude and in temperature dependence. Most recent results indicate that $(2H_E H_A)^{1/2}$ is closer to 92 kilogauss, but well within the experimental error. Since the various interactions in MnF_2 now appear to be well understood, this particular antiferromagnet warrants a detailed analysis. Line-widths as narrow as 250 to 500 gauss at 36 kMcps were observed at 4.2 °K. These measurements, corresponding to small differences measured near 80 kilogauss, are limited by various problems inherent with pulse techniques.

Examples of the resonance data obtained for Cr_2O_3, again with H_0 parallel to the easy axis, are shown in figure 4. A constant value of

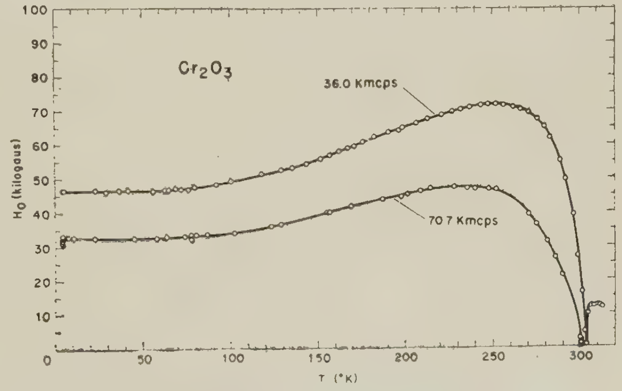


FIG. 4. — Resonance field versus temperature for Cr_2O_3 at two frequencies.

$(2H_E H_A)^{1/2} = 60$ kilogauss from 4.2 °K to 200 °K is calculated from this data if $g = 2.00$ is assumed. In contrast with the observations in MnF_2, the

temperature dependence of $(2H_E H_A)^{1/2}$ does not fit a Brillouin function for spin 3/2. For Cr_2O_3, H_E is about 2.1×10^6 gauss, (about four times that of MnF_2), $T_N = 308$ °K ($T_N = 68$ °K for MnF_2), and H_A at low temperatures is 900 gauss ($H_A = 8\,500$ gauss in MnF_2). Although the resonance data near T_N agrees with Dayhoff's results [10], the extrapolated temperature dependence and absolute magnitude of $(2H_E H_A)^{1/2}$ are quite different. The low temperature value of H_A is about 1/3 that estimated by Dayhoff and 1/100 to 1/1000 of earlier estimates [11]. Apparently the lattice distorsions [12] which extend over twice the temperature range investigated by Dayhoff, are important [3]. This is one of several reasons which argue that low-frequency data near T_N are not sufficient and that either high frequency or high field experiments are necessary. These results, as well as recent detailed magnetic data, indicate that Cr_2O_3 is not as simple as MnF_2. This is not surprising because crystalline field interactions are expected to be important for the Cr^{3+} ion, whereas for the Mn^{2+} ion, theory and experiments indicate this effect is small.

Angular data taken at 4.2 °K and 77 °K for $\nu \simeq 0.2$ qualitatively agree with the results in figure 1 ; an additional high field resonance appears for $\theta > 5°$ and tends toward $k_0 = 1$, and all resonances disappear for θ greater than about 12°. A broad very low field resonance was also observed for large θ. This is not predicted by the simple theory, and is being investigated further.

2. **Ferrimagnetic Resonance.** — For the simplest case ($g_1 = g_2$), the high frequency or " exchange " resonance for a two sublattice ferrimagnetic is given by [4]

$$\omega/\gamma = \left[\left(\frac{nH_E}{2}\right)^2 + (2-n)\,H_E H_A + H_A^2\right]^{1/2} \pm \left(H_0 - \frac{nH_E}{2}\right)$$

where $M_1 + M_2 = nM_1$ and $H_E = \lambda M_1$. Here again H_0 can be used to " tune " the resonance to low frequencies, so that H_E may be determined. In this case, H_A and n are determined from magnetic data. Even for our pulsed fields, the range of experiments is limited to materials of relatively small H_E or small n. When $g_1 \neq g_2$ the usual resonance is given by $\omega = \frac{(M_1 + M_2)}{(M_1/\gamma_1 + M_2/\gamma_2)} H_0$ and the " exchange " resonance is correspondingly more complicated. In particular, for large H_0, a large term proportional to $H_0\, H_E\, (g_1 - g_2)$ must also be considered in $[\ \ ]^{1/2}$. The rare-earth iron garnets are ideal for such observations because H_A is small, compensation points occur near or below 300 °K, and single-crystals are obtainable. However, appreciable corrections for the field dependent magnetization must be made for these materials [13]. Both the high and low field resonances have been observed for single-crystal gadolinium and erbium garnets over a wide temperature range and were reported elsewhere [13]. The usual resonance showed the qualitative features obtained earlier in polycrystalline materials [14].

3. **Paramagnetic Resonance.** — The large tuning range supplied by pulsed fields may also be used to study paramagnetic resonance. The pulsed field technique is particularly useful when a large zero-field splitting is present because then the usual laboratory fields limit observations to small changes of the energy levels. From the resonance data, the various terms in the spin-Hamiltonian can be determined.

In collaboration with Dr. Horst Meyer of Harvard University, this technique was applied to paramagnetic resonance experiments of O_2 molecules (isolated from each other by about 8 Å) contained in a single crystal of β-quinol clathrate. Meyer, O'Brien, and Van Vleck [15] have concluded from magnetic data that the O_2 molecules are influenced by the crystalline field, and that a large zero-field splitting, corresponding to about 4.15 °K, should be present. In this interesting case both high fields and high frequencies would be required in order to observe paramagnetic resonance of the O_2 spins. Preliminary experiments at 4.2 °K with pulsed fields and both 37 kMcps and 71 kMcps showed this resonance and confirmed the large zero-field splitting.

4. **Magnetic Measurements.** — Examination of the literature on antiferromagnetics indicates that the data are too limited to permit accurate tests of numerous existing theories. The difficulties arise from two causes. First, few known antiferromagnetic systems have " simple " structures — MnO, the classic material chosen for comparison with theory, is quite complex. Second, no measurements have been made on a simple antiferromagnetic in sufficient detail and over a sufficiently wide range of temperatures. The best results so far were obtained in uniaxial anhydrous fluorides by Stout and Matarresse [16] and by Bizette and Tsaï [17]. Bizette and Tsaï also demonstrated that measurements in single-crystal antiferromagnets are essential.

Evaluation of the antiferro- and ferrimagnetic resonance data also requires accurate magnetic data over a wide temperature range. Detailed single-crystal susceptibility and magnetization data are easily obtained in a uniform magnetic field with the vibrating-sample magnetometer [18]. Since such data are of general interest, some of the results are summarized below.

As an example, the perpendicular susceptibility of a small single crystal of MnF_2. plotted on an expanded scale, is shown in figure 5. The results

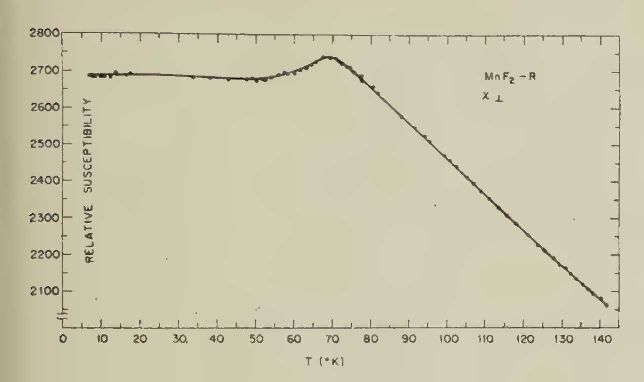


FIG. 5. — Relative perpendicular susceptibility of MnF_2 versus temperature.

of such measurements on MnF_2 are : 1) $\chi_{\perp}$ varies by less than 1 % from 4.2 °K to 50 °K ; of the numerous spin-wave theories, Ziman's [19] predicts that $\chi_{\perp}$ should be independent of temperature ; 2) if the break in $\chi_{\perp}$ or the $\chi_{//}$ curve is used as a criterion, $T_N = 68$ °K, just at the specific heat anomaly ; 3) data from 300 °K to 350 °K lead to $\theta \sim 80$ °K (here θ is the constant in the Curie-Weiss law, $\chi = c/(T + \theta)$), and 4) above 20 °K $\chi_{//} \propto T^{1.5}$, where as below 20 °K, $\chi_{//} \propto T^{1.8}$. On the other hand, similar measurements on CoF_2 indicate $\chi_{\perp}$ increases with increasing temperature, $\chi_{//} \propto T^{1.6}$ above 15 °K, and $\chi \propto T^{3.8}$ below 15 °K, but does not follow a simple power law at lowest temperatures. Furthermore, $\chi_{//}$ does not approach a zero value at low temperatures. Finally, the susceptibility measurements on Cr_2O_3 show that $\chi_{\perp}$ is constant to within 1 % from 4.2 °K to 100 °K, and then increases with increasing temperature, and that $\chi_{//}$ reaches a small constant value below 20 °K, and does not show a simple power dependence below 20 °K.

Recently, ^{19}F nuclear resonance data [20] of various antiferromagnetic fluorides have been used to examine the temperature dependence of the sublattice magnetization, M. It should be realized that susceptibility measurements permit evaluation of H_E, do not depend on the presence of appropriate nuclear spins species, and may compare in accuracy to the resonance results. The low temperature ^{19}F resonance data indicate that $\Delta M \propto T^{3.5}$ for MnF_2, and $\Delta M \propto T^{5.0}$ for CoF_2, where $\Delta M = M(0) - M(T)$. If M varies as an appropriate Brillouin function, $\chi_{//}$ should show a temperature dependence one power lower than given by the M data. This is almost the case — the deviations and the particular temperature dependence must be explained by spin-wave theory. Magnetic measurements from 1.5 to 4.2 °K are being made to study this problem in greater detail.

Magnetization measurements of various single-crystal rare-earth iron garnets generally agreed with earlier polycrystalline data [21] in both magnitude and temperature dependence.

5. **Applications to high Frequency Devices.** —

The three magnetic classes discussed above all have the general feature of very high frequency response because of large effective internal fields. Conversely, when millimeter and sub-millimeter wavelength sources become available, one would expect that these materials will be useful in practical devices. Since it is not economically feasible to produce continuous fields of the required magnitude, magnetic systems with the appropriate " built in " internal field will be required. Tuning could be accomplished by varying the crystal orientation, field H_0, and /or temperature. For example, one could make an antiferromagnetic millimeter wave modulator. One advantage of antiferromagnetic devices would be that demagnetizing field effects would be negligible.

It was pointed our earlier that suitable high frequency sources are not yet available. Recently we have been investigating the possibilities of generation and amplification of millimeter waves with a pulsed-field Maser [22]. One proposed scheme involves a three-energy-level paramagnetic system to which a pulsed field is applied in order to generate an output frequency much higher than the pumping frequency. Tests of this device are being made.

The author wishes to thank Dr. H. J. Zeiger for valuable discussions, Dr. H. H. Kolm for his valuable contributions to the developement of the pulsed field system, Mr. B. Feldman for assistance with the experiments, and the numerous interested scientists [23] from various institutions, who so kindly furnished the single crystals essential for this work.

REFERENCES

[1] FONER (S.) and KOLM (H. H.), *Rev. Sc. Instr.*, 1956, **27**, 547 ; 1957, **28**, 799.
[2] FONER (S.) and KOLM (H. H.), Conf. on Magnetism and Magnetic Materials, Oct. 1956, Boston, Mass. (AIEE Proc., Feb. 1957).
[3] FONER (S.), Fifth Inter. Conf. on Low Temp., Phys. Chem., **39**-4 (Madison, Wis., Aug. 1957).
[4] KITTEL (C.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 565.
[5] KEFFER (F.) and KITTEL (C.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 329.
[6] NAGAMIYA, YOSIDA and KUBO, *Advances in Physics*, 1955, **4**, 1.
[7] FONER (S.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, Ser. II, **2**, 128.
[8] FONER (S.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 683.
[9] KEFFER (F.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 608.
[10] DAYHOFF (E. S.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 84.

[11] McGuire, Scott and Grannis, *Phys. Rev.*, 1953, **102**, 1000.
[12] Greenwald (S.), *Nature*, 1956, **177**, 286.
[13] Foner (S.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, Ser. II, **3**, 42.
[14] Paulevé (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 1908 ; 1957, **245**, 408.
[15] Meyer, O'Brien and Van Vleck, *Proc. Roy. Soc.*, 1957, **243** A, 414.
[16] Stout (J. W.) and Mataresse (L. M.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 338.
[17] Bizette (H.) and Tsai (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 1575.
[18] Foner (S.), *Rev. Sc. Instr.*, 1956, **27**, 548 ; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1957, Ser. II, **2**, 237. A detailed account is to be published.
[19] Ziman (J. M.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1952, A **65**, 540, 548.
[20] Jaccarino, Shulman and Davis, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, Ser. II, **3**, 41.
[21] Bertaut (F.) and Pauthenet (R.), Part B. Suppl. nº 5 IEE Convention on Ferrites, 1956, p. 261.
[22] Foner (S.), M. I. T. Lincoln Laboratory, Quarterly Progress Report, 1 Feb. 1958.
[23] Czerlinski (E.), Jones (R. V.), Meyer (H.), Nagamiya (T.), Rodrigue (G. P.), Scott (E. J.), Jr., Stout (J. W.), Wolf (W. P.), and many others.
[24] Johnson (F. M.) and Nethercot (A. H.), Jr., *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 847.

DISCUSSION

Mr. Wolf. — I was priviledged to see Dr. Foner's results for Cr_2O_3 a few days ago and I have made a rough estimate of the contribution of the crystal field effect to the anisotropy, using the measured D values for ruby. It seems that one would expect quite a large contribution from this cause, of the order of 1 300 oersteds at $T = 0$, and I think that this can explain qualitatively, and may be even quantitatively why his curve of $\sqrt{2H_E H_A}$ was so different from a Brillouin function.

Mr. Kittel. — It would be interesting to see the details of this explanation.

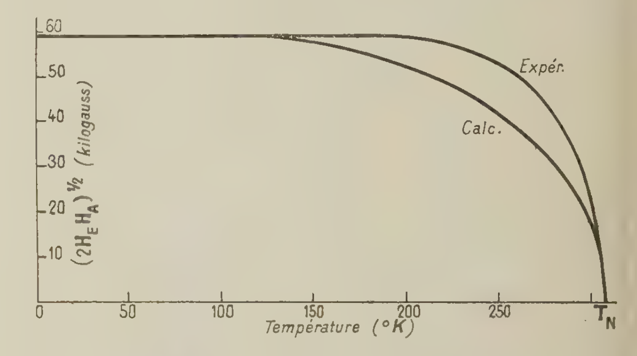
Mr. Clogston. — By the use of nuclear resonance, Jaccarino has observed that the sub-lattice magnetization in various antiferromagnetic materials departs widely as a function of temperature from the standard Brillouin curve.

Mr. Foner. — If this is the case, the appropriate corrections must be made for the temperature dependence of the sublattice magnetization before H_A can be evaluated as a function of temperature, but K versus T does not depend directly on M.

Mr. Nagamiya (Remark). — The quantity $(2H_E H_A)^{1/2}$ for Cr_2O_3 deduced from Foner's curve for 36 GHz in figure 4 appears as shown in the accompanying figure. In deducing this, the measured $\chi_{//}$ and $\chi_{\perp}$ due to McGuire et al. (*Phys. Rev.*, (1956), **102**, 1000), were used. Since $(2H_E H_A)^{1/2}$ is equal to $(2AK)^{1/2}$, where A is the molecular field constant and is equal to $1/\chi_{\perp}$ and K is the anisotropy constant, one can deduce the value of K at absolute zero with the use of the same $\chi_{\perp}$ and Foner's value of $(2H_E H_A)^{1/2}$ at absolute zero : $K = 4.45.10^4$ erg/gram. The dipolar anisotropy constant $K_{dip.}$ calculated by Tachiki and Nagamiya (*Phys. Soc.* Japan, (1958), **13**, 452, is $9.28.10^4$ erg/gram, so one may take the crystalline field anisotropy constant to be

$$K_{cryst.} = -4.83.10^4 \text{ erg/gram},$$

which is one tenth of the value deduced from optical measurements in ruby and opposite in sign. Assuming these values of $K_{dip.}$ and $K_{cryst.}$, the temperature dependence of the quantity $(2H_E H_A)^{1/2}$ was calculated and is shown also in the accompanying figure.



The discrepancy between these two curves above 130 °K might be due to the inappropriate assumption of the molecular field in the the calculated curve ; short range order and crystalline deformation accompanying the growth of the antiferromagnetic ordering might play an important role here.

MNR IN ANTIFERROMAGNETIC $Mn^{19}F_2$

By V. JACCARINO and L. R. WALKER,
Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, U. S. A.

Résumé. — On a effectué des mesures précises de la résonance magnétique nucléaire des noyaux ^{19}F dans MnF_2 antiferromagnétique. On suppose que l'énergie d'interaction de ^{19}F est proportionnelle à la polarisation locale moyenne du spin des électrons paramagnétiques répartis sur une période nucléaire. On en déduit l'aimantation du sous-réseau. A des températures basses, au-dessous de $T_{AE} = 13$ °K (kT_{AE} est l'énergie d'un quantum à la fréquence antiferromagnétique), on trouve que $\frac{d \log \Delta\nu}{d \log T}$ augmente régulièrement alors que T diminue ($\Delta\nu = \nu_F(T) - \nu_F(0)$). On en déduit qu'il existe une bande interdite dans le spectre des ondes de spin. Un accord numérique avec la courbe d'aimantation prévue par la théorie des ondes de spin de Eisele et Keffer n'a pas été obtenu. A des températures plus élevées (13.8 °K — 21.2 °K et 40 °K — 55 °K) l'aimantation est nettement au-dessus des valeurs données par la théorie du champ moléculaire.

Abstract. — Precise measurements have been made of the NMR frequency for ^{19}F nuclei in antiferromagnetic MnF_2. The interaction energy of ^{19}F is assumed proportional to the mean local spin polarization of the paramagnetic electrons averaged over a nuclear period. This, in turn, is taken to measure the sublattice magnetization. At low temperatures (below $T_{AE} = 13$ °K, where kT_{AE} is the energy of an antiferromagnetic resonance quantum) it apperars that $\frac{d \log \Delta\nu}{d \log T}$ decreases steadily as T decreases, where $\Delta\nu = \nu_F(T) - \nu_F(0)$. This is evidence for an energy gap in the spin wave spectrum, having its origin in the anisotropy. Detailed numerical agreement with the magnetization curve predicted by Eisele and Keffer from spin wave theory is not obtained. At higher temperatures (13.8 °K — 21.2 °K and 40 °K — 55 °K) the magnetization is substantially above that given by molecular field theory.

Recently [1] we have reported some preliminary observations of high-frequency NMR of ^{19}F in antiferromagnetic MnF_2 resulting, principally, from the interatomic hyperfine interaction (due to partial covalent character) of the nonlocalized paramagnetic electrons with the ^{19}F nuclei. The total interaction, hyperfine plus dipolar, was taken to be proportional to the time-averaged spin polarization $< S >$ of the paramagnetic electrons, itself a quantity proportional to the sublattice magnetization.

To make a comparison between experiment and the predictions of an antiferromagnetic spin-wave [2] theory for the temperature dependence of the sublattice magnetization at low temperatures we have made precision NMR measurements using a " zero-field ", frequency-swept, field-modulated, spectrometer. The results of some of our measurements for $T < T_{AE} < T_N$ are given in Fig. 1. Two important features are to be noted. First, the slope, $\frac{d \log \Delta\nu}{d \log \Delta T}$ appears to increase steadily at $T \rightarrow 0$; this is in contrast to the law $\Delta M \sim T^{4.0}$ found in the only other measurements [3] previously made of the magnetization of a sublattice of an antiferromagnetic, namely, those on $CuCl_2.2H_2O$. The observations are consistent with the existence of an energy gap between the ground state and the lowest spin-wave state. Secondly, the detailed agreement of the observed magnetization and that calculated from spin-wave theory is not entirely satisfactory (see Table I).

TABLE I

T (°K)	$\left\lvert\frac{\nu_0^{19} - \nu_T^{19}}{\nu_0^{19}}\right\rvert_{exp.}$	$\left\lvert\frac{M_0^{SW} - M_T^{SW}}{M_0^{SW}}\right\rvert_{calc.}$
—	—	—
3.25	2.16×10^{-5}	2.62×10^{-5}
4.33	8.24×10^{-5}	1.12×10^{-5}
14.00	7.50×10^{-3}	7.11×10^{-3}
18.57	1.85×10^{-2}	1.45×10^{-2}
21.00	2.66×10^{-2}	2.00×10^{-2}

A comparison of the predictions of an antiferromagnetic spin-wave theory and experiment for the quantity $\Delta M_T / M_0$ for certain values of T. In making such a comparison it is assumed that the hyperfine interaction constant is itself independent of temperature. The zero temperature frequency is extrapolated to be 159, 978,4 kc/S. M_0^{SW} is taken to be the saturation magnetization minns three per cent.

In the spin-wave calculation the value of T_{AE} was assumed to be 13 °K as indicated from the antiferromagnetic resonance results. Adjusting the value of T_{AE} and that of the multiplicative constant in the spin-wave formula to obtain a better fit results in some improvement, but it seems likely that the functional form of the magnetization vs. temperature relation is somewhat different from that given by simple spin-wave theory.

Precise measurements have also been made in

the temperature regions 13.8° — 21.2 °K and 40° to 55 °K. Our results may be compared with the predictions of a molecular field theory which

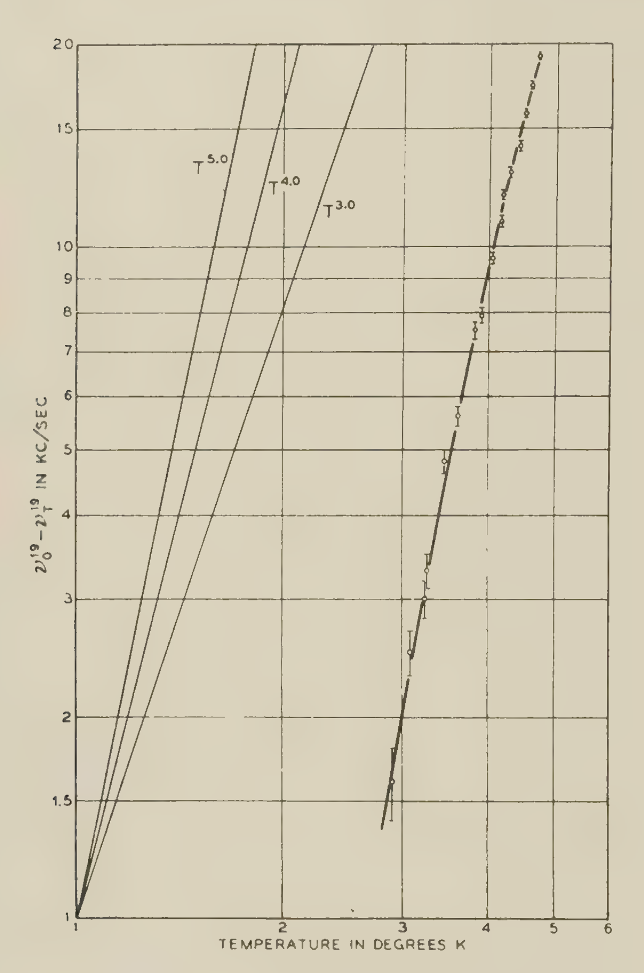


Fig. 1. — The temperature dependence of the ^{19}F NMR in MnF_2.

neglects the effects of anisotropy and with the antiferromagnetic resonance temperature dependence [4]. From the higher temperature measurements it can be shown that

$$\frac{\nu^{19}(T)}{\nu^{19}(0)} > \frac{\nu^{AF}(T)}{\nu^{AF}(0)}$$

and, if one makes the obviously incorrect assumption that the sublattice magnetization is saturated at $T = 0$, then

$$\frac{\nu^{19}(T)}{\nu^{19}(0)} > \frac{M_{MF}(T)}{M_{MF}(0)}.$$

We have also made measurements of the nuclear spin-lattice relaxation time, T_1^{19}, at low temperatures. Experimental values for T_1^{19} are given in Table II and are shorter by several orders of

TABLE II

Temp. °K	T_1 (min.)
4.2	0.50 ± 0.04
3.3	0.68 ± 0.06
2.6	0.81 ± 0.07
1.3	1.52 ± 0.12

The temperature dependence of the nuclear spin-lattice relaxation time T_1 for the ^{19}F NMR in MnF_2.

magnitude than that given by theory [5]. It is interesting to note that specific heat data [6] on MnF_2 between 0.5 °K to 2 °K, where ^{55}Mn hyperfine contributions are important, give values of T_1^{55} which at corresponding temperatures are shorter than T_1^{19}. To understand the nature of the relaxation processes in the antiferromagnetic state it would be helpful to have an exact knowledge of the temperature dependence of T_1^{19}/T_1^{55} from NMR measurements on the same sample. Attempts to observe the NMR of ^{55}Mn in MnF_2 have, as yet, been unsuccessful. A possible explanation is to be found in the large value of $1/T_2$ to be expected on the basis of Suhl's theory [7].

Acknowledgements. — We wish to thank Dr. J. W. Nielsen and Mr. E. Dearborn for the preparation of the MnF_2 crystal, Dr. R. G. Shulman for his participation in the early phases of these experiments, and Professor F. Keffer for communications concerning the application of spin-wave theory to our results.

We are particularly indebted to Mr. J. L. Davis for experimental assistance and to Dr. H. Suhl for many illuminating discussions.

REFERENCES

[1] Jaccarino (V.) and Shulman (R. G.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 1196. Shulman (R. G.) and Jaccarino (V.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1219.
[2] Kubo (R.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 568. Eisele (J. A.) and Keffer (F.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 929.
[3] Gorter (C. J.) and Poulis (J. A.) (Private communication).
[4] Johnson (F. M.) and Nethercot (A. H., Jr.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 847. Foner (S.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 683.
[5] Van Kranendonk (J.) and Bloom (M.), *Physica*, 1956, **22**, 545. Moriya (T.), *Progr. Theoret. Phys.*, Japan, 1956, **16**, 23. Moriya (T.), *Progr. Thôorôt. Phys.*, Japan, 1956, **16**, 641. Mitchell (A. H.), *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 17.
[6] Cooke (A. H.) and Edmonds (D.), *Proc. Phys. Soc.*, 1958, **71**, 517.
[7] Suhl (H.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 606.

DISCUSSION

Mr. Kittel. — Is there any evidence in these beautiful experiments bearing on the sublattice saturation magnetization at 0 °K ?

Mr. Suhl. — Yes, I believe that some correction of $< S_z >$ at absolute zero due to zero-point motion was indicated by the experiments, but I am not absolutely certain.

Mr. Foner. — What is the maximum difference between the $B_{5/2}$ curve and the temperature dependence of relative magnetization.

Mr. Suhl. — Up to about 20 %, so far as we can recall.

Mr. Riste. — The temperature variation of the sublattice magnetization is also observable by means of neutron diffraction. In the case of antiferromagnetics a series of curves has been observed by the Oak Ridge group. MnF_2 has been studied by Ericson, he finds a curve which follows a Brillouin function.

Mr. Suhl. — Jaccarino has redrawn such curves with the correct value of T_N and the maximum magnetization, and finds that they are closer to the nuclear shift data than to the Brillouin curve.

Mr. Poulis. — 1° Do our results of $M = f(T)$ for $CuCl_2.2H_2O$ fit on the curve obtained by Jaccarino for MnF_2 ?

2° Are these results of Jaccarino obtained in zero external field ?

Mr. Suhl. — 1° Since the best power law fit over a given temperature range varies with temperature, this question is hard to answer. However, I recollect that different power laws over a given temperature range were obtained for MnF_2, CoF_2, FeF_2.

2° Jaccarino has made measurements both with and without applied field. The results presented in the paper are zero-field results.

Mr. Dreyfus. — Have you tried to estimate the variation of A with temperature due to thermal expansion and to the variation of magnetization of each sublattice ?

Mr. Suhl. — It is expected that A varies only very little.

Mr. Kurti. — How does the effective magnetic field at the F nucleus compare with that at the Mn nucleus ?

Mr. Suhl. — The best current estimates would give a resonance frequency of perhaps 600 Mc for the manganese nucleus as compared with 160 Mc for the fluorine.

EXCHANGE RESONANCES IN GADOLINIUM IRON GARNET AT 24.000 MHz

By S. GESCHWIND, L. R. WALKER and D. F. LINN,
Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey, U. S. A.

Résumé. — Une étude de la résonance ferrimagnétique est faite sur des monocristaux de grenat de gadolinium ($5Fe_2O_3.3Gd_2O_3$) à 24,000 Mc au voisinage de la température de compensation $T_c = +13$ °C. Les deux modes de résonance correspondant aux deux sens de précession des sous-réseaux de Fe et Gd couplés sont observés et les résultats comparés avec une théorie qui tient compte de la susceptibilité du Gd et de l'anisotropie cristalline. On déduit de ces expériences que le champ d'échange à T_c est 231 000 Oe, en bon accord avec la valeur déduite de la courbe d'aimantation du matériau. De plus, on obtient les valeurs numériques de ($g_{Fe} - g_{Gd}$) et de l'anisotropie cristalline. Pour des températures voisines de T_c à un degré près, on observe d'autres modes de résonance. Chacun de ces modes correspond au fait que les sous-réseaux de Fe et Gd sont alignés le long d'un axe (111) du cristal qui n'est pas parallèle au champ magnétique appliqué.

Abstract. — Ferrimagnetic resonance has been experimentally studied in single crystals of gadolinium iron garnet at 24 000 Mc in the vicinity of the magnetic compensation point at $T_c = +13$ °C. The two modes of resonance corresponding to the normal and abnormal directions of precession of the coupled Fe and Gd sublattices were observed and the results compared with a theory which includes the effect of the susceptibility of the Gd. From these measurements, the exchange field at T_c was found to be 231 000 Oe, in excellent agreement with magnetization data. In addition, information on ($g_{Fe} - g_{Gd}$) and the crystalline anisotropy were obtained. In a one degree region around the compensation temperature additional modes of resonance were observed Each of these resonances corresponds to the Fe and Gd sublattices aligned along a (111) direction which is not parallel to the external magnetic field.

Introduction. — The rare earth iron garnets are, strictly, systems with three sublattices : [1], [2] the antiferromagnetic coupling between the rare earth ions and the iron sublattices is, however, much weaker than that between the latter. For resonance experiments in the applied fields normally encountered in the laboratory, it is sufficient, then, to treat the two iron sublattices as one. Several authors [3], [4] have given the theory of ferrimagnetic resonance in systems with two sublattices. So long as λM is large compared to the applied magnetic field and the anisotropy fields, λ being the molecular field constant and M the net magnetization, it is shown that there are two well separated resonant modes. One involves a flexing of the bond between the lattices and is found in normal fields at a high frequency of order $\gamma\lambda M$, γ being a typical gyromagnetic ratio. The other shows no flexing, the system behaves as a single lattice with an effective γ value given by the ratio of net magnetization to net angular momentum.

Close to magnetic compensation the earlier analyses predict that the two modes will approach one another in field (or frequency). Specifically, the fields for resonance predicted are

$$H = -\frac{\omega}{\gamma} \pm \sqrt{\lambda M_0 \left[\left(\frac{\omega}{\gamma_1} - \frac{\omega}{\gamma_2}\right) + H_a\right]} \qquad (1)$$

where M_0 is the magnetization of either sublattice, H_a is an anisotropy field and γ_1, γ_2 are the γ's of the two sublattices. An important effect in compensated systems which is not taken into account in the above formula is the susceptibility of the sublattices. This causes the applied field to enter the expressions for the sublattice magnetization and considerably alters the form of the field for resonance near compensation as will be shown.

A study has been made of ferrimagnetic resonance in the Gd-Fe garnet system in the immediate neighborhood of the magnetic compensation at 13.1 °C, where both resonant modes are accessible at microwave frequencies, and the results compared with a theory which includes the effect of susceptibility. Accurate information has been obtained in this way about the exchange field, the difference of γ 's and the anisotropy fields. Previous work on this system [5], [6] did not cover this region, where such information is apparently best obtained, presumably because of limitations upon the sensitivity of the apparatus used.

Theory. — If the d.c. magnetic field is applied along an easy (111) or hard (100) direction of magnetization, and the sublattices are lined up along the applied field, the r.f. magnetization is circularly polarized and the relation between the field, H_0, for resonance and the angular frequency, ω, becomes relatively simple. It may be written in the form :

$$\frac{\lambda M_{Fe}}{H_0 + \omega/\gamma_{Gd} + H_{Gd}} + \frac{\lambda M_{Gd}}{H_0 + \omega/\gamma_{Fe} + H_{Fe}} = 1 \qquad (2)$$

where H_0 is always taken positive ; M_{Fe}, M_{Gd},

H_{Gd}, H_{Fe} are, respectively, the sublattice magnetizations and the anisotropy fields with signs appropriate to the assumption of a positive H_c. ω/γ is taken to be negative for the normal polarization. γ_{Fe} and γ_{Gd} are the γ's of the two sublattices. The magnetizations, M_{Fe} and M_{Gd}, will be functions of the temperature and of the applied magnetic field, which, in principle, could be found by using the molecular field theory and the observed magnetization data. H_0 could be found numerically in this way as a function of ω and T. Since we are concerned only with the region, $T \sim T_c$, we make a number of valid approximations in order to obtain the simplest expression for the resonant field which is quantitatively accurate. Defining M_0 as the common magnitude of M_{Fe} and M_{Gd} at $T = T_c$, in zero applied field, we write, ignoring the susceptibility of the iron sublattice,

$$M_{Fe} = \pm M_0 \pm \alpha(T - T_c)$$

where, here and elsewhere, the + sign is taken if the iron sublattice points along H_0, the — sign if the gadolinium sublattice does so. If the gadolinium magnetization is a function of $\frac{1}{T} \times$ (the total field on the sublattice) we have, to the first order in $(T - T_c)$ and in H_0,

$$M_{Gd} = \pm M_0 \pm \lambda\chi_d[\alpha - (M_0/T_c)]\,(T - T_c) + \chi_d H_0 \tag{3}$$

where χ_d is the differential susceptibility of the gadolinium at compensation. Since, at compensation, in zero applied field,

$$M_{Gd} = \lambda\, M_{Fe}\, \chi = \lambda\, M_{Gd}\, \chi \tag{4}$$

we have

$$\lambda\chi = 1 \tag{5}$$

Experimentally χ and χ_d differ by only a few per cent at compensation, we, therefore, set $\chi_d = 1/\lambda$. It should be noted that, although the susceptibility, χ_d, has been taken into account, it will not appear explicity in the final result.

H_0 is now given by :

$$H_0 = \left[1 \mp \frac{\lambda M_0(T - T_c)}{T_c(\omega/\gamma_{Fe} + H_{Fe})}\right]^{-1}$$

$$\left\{ -\frac{\omega}{\gamma_{Gd}} + H_{Gd} \pm \lambda M_0 \left[\frac{\omega\left(\frac{1}{\gamma_{Fe}} - \frac{1}{\gamma_{Gd}}\right) + H_{Fe} + H_{Gd}}{\omega/\gamma_{Fe} + H_{Fe}}\right] \right.$$

$$\left. \pm \lambda(T - T_c)\left[\alpha - \left(\alpha - \frac{M_0}{T_c}\right)\frac{\frac{\omega}{\gamma_{Gd}} + H_{Gd}}{\frac{\omega}{\gamma_{Fe}} + H_{Fe}}\right]\right\}. \tag{6}$$

It is to be remarked that $H_{Fe} = \pm H^0_{Fe}$, $H_{Gd} = \mp H^0_{Gd}$, where H^0_{Fe} and H^0_{Gd} are the " anisotropy fields ", in the usual sense of the term, measured in the direction of the relevant sublattice. Without serious error we may write

$$\frac{1}{\omega/\gamma_{Fe} + H_{Fe}} \sim \frac{\gamma_{Fe}}{\omega}$$

and, in the present case, where we anticipate that

$$\gamma_{Gd} \simeq \gamma_{Fe}, \quad \text{we put} \quad \frac{\omega/\gamma_{Gd}\, H_{Gd}}{\omega/\gamma_{Fe} + H_{Fe}} = 1.$$

Finally, then,

$$H_0^+ = \frac{H^+(\omega) + \frac{\lambda M}{T_c}(T - T_c)}{1 - \frac{\lambda M \gamma_{Fe}}{T_c\, \omega}(T - T_c)} \tag{7}$$

for the Fe lattice in the direction of H_0 and

$$H_0^- = \frac{H^-(\omega) - \frac{\lambda M}{T_c}(T - T_c)}{1 + \frac{\lambda M \gamma_{Fe}}{T_c\, \omega}(T - T_c)} \tag{8}$$

for the Gd lattice in the direction of H_0 where

$$H^+(\omega) = - H^-(-\omega) = -\omega/\gamma_{Gd} + \lambda M_0\left(1 - \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Gd}}\right) + \lambda M_0 \frac{\gamma_{Fe}}{\omega}(H^o_{Fe} + H^o_{Gd}) \tag{9}$$

$$H^-(\omega) = - H^+(-\omega) = -\omega/\gamma_{Gd} - \lambda M_0\left(1 - \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Gd}}\right) + \lambda M_0 \frac{\gamma_{Fe}}{\omega}(H^o_{Fe} + H^o_{Gd}). \tag{10}$$

In the particular case of GdIG treated here the above expressions are valid to within a few per cent in a ten degree range on either side of compensation.

Description of apparatus. — As a result of the small value of the net magnetization in the region

K-BAND MAGNETIC RESONANCE SPECTROMETER

FIG. 1. — Electron spin resonance spectrometer using a balanced microwave bridge and superheterodyne detection.

of the compensation point, the absorptions are several orders of magnitude smaller than those usually encountered in ferromagnetic resonance. This made necessary the use of a fairly sensitive electron spin resonance apparatus characteristically used in paramagnetic resonance (*fig.* 1). The experiments were done at 24,000 Mc using a $TE_{0.1.3}$ microwave cavity as well as a $TE_{1.1}$ cavity, the latter excited in circular polarization to help identify the sense of polarization of the resonances In addition, because of the rapid variation of the resonance fields with temperature in the vicinity of the compensation point, an automatic temperature controller was built which kept the cavity temperature constant to within 0.01 °C. The samples were single crystal spheres of GdIG approximately .040″ in diameter, taken from different preparations.

Discussion of results. — The experimental results are shown in fig. 2. We initially confine our-

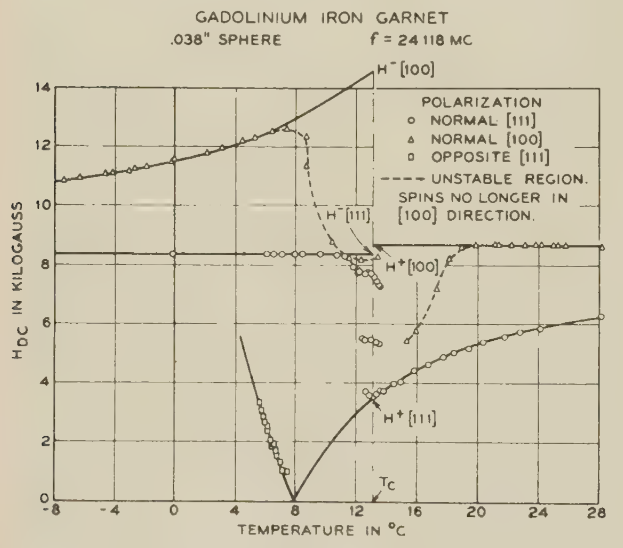


Fig. 2. — Field for resonance vs. temperature in GdIG in the region of compensation for the cases $H_0 \| (111)$ and $H_0 \| (100)$.

selves to the case of H_0 along a (111) direction. From H^- and H^+,

$$\lambda M \left(1 - \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Gd}}\right) \text{ and } \lambda M(H^0_{Fe} + H^0_{Gd})$$

can be determined from Eqs. (9) and (10) assuming $g_{Fe} \sim g_{Gd} \sim 2$. From the temperature variation of H_0^+, $\lambda M/T_c$ can be determined using Eq. (7). That the locus for $H_0^-(-\ \omega)$ is almost a straight line is an accidental result at this frequency due to the near equality of

$$(H_{Fe} + H_{Gd})/(\omega/\gamma_{Fe}) \text{ and } \left(1 - \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Gd}}\right).$$

Note that H^- (111) was extrapolated from this locus, instead of taking the value actually observed at compensation. The reason for this is that we believe that the break in the curve appearing at 11.5 °C arises from the spin system tending towards other (111) directions not along H_0. With λM thus determined,

$$(H^0_{Fe} + H^0_{Gd}) \text{ and } \left(1 - \frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Gd}}\right)$$

can be found. The locus of the abnormal polarization $H_0^-(+\ \omega)$ should be the negative of $H_0^+(-\ \omega)$ as it is seen to be. The abnormal polarization mode was found from 5.8 °C to 7.0 °C, the points falling very nicely on the theoretical curve. The intensity of absorption of this mode is among other things proportional to $(\gamma_{Fe} - \gamma_{Gd})^2$ and is considerably weaker than the normal polarization (*fig.* 3). The locus of $H^+(+\ \omega)$ will be at

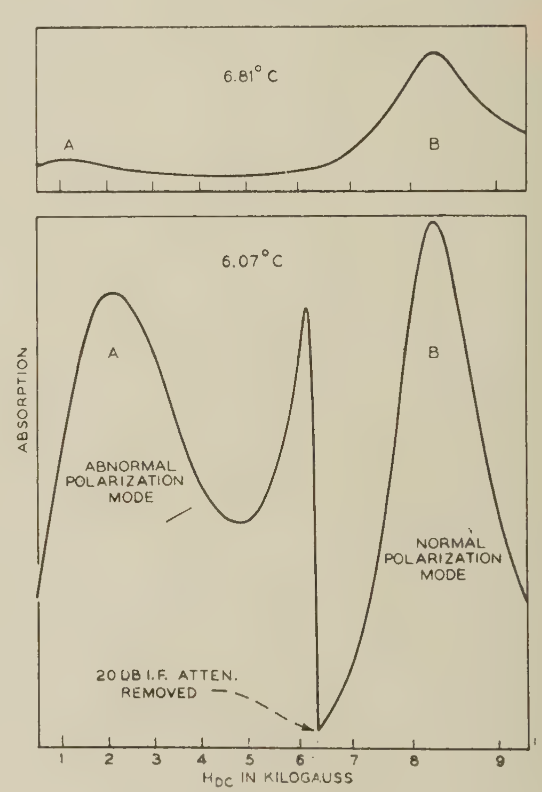


Fig. 3. — Resonance with abnormal polarization displaced relative to normal polarization which is at least 20 db greater.

a much higher temperature than we reached and will be an almost vertical line since $H_0^-(-\ \omega)$ is horizontal as indicated above.

The same procedure can be repeated for the (100) direction, where H^- and H^+ must be determined from extrapolation to the compensation point as the spin system no longer remains aligned along the (100) direction as we approach T_c, but tends

to assume positions along the (111) directions. The results are listed below, and are assigned an error of a few per cent. The values given here differ from those reported at the Conference ; the latter involved a computational error. We are indebted to Dr. R. Pauthenet for comments which led us to find this mistake.

$$\left(\frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Gd}} - 1\right)_{111} = + .0103 \qquad \left(\frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Gd}} - 1\right)_{100} = + .0122$$

$$(H^{o}_{Fe} + H_{Gd})_{111}' = + 103 \text{ Oe } (T = T_c)$$

$$(H^{o}_{Fe} + H_{Gd})_{100} = - 103 \text{ Oe } (T = T_c)$$

$$\lambda\, M(T_c) = 230{,}000 \text{ Oe.}$$

The difference in g-values is in reasonable agreement with the values of Fe^{3+} and Gd^{3+} from paramagnetic resonance data [7]. The slight anisotropy of the g-value difference, although surprising, may arise from the fact that the Gd is in a site of relatively low local symmetry. This could also explain the fact that a first order anisotropy constant can not fit the data, i.e.

$$H_{anis}(111) \neq -\frac{2}{3}\, H_{anis}(100).$$

From our data we can predict H_0^- to be expected at 9 300 Mc.

At — 3 °C we predict $H_0^-(111) = 2\,150$ and $H_0^+(100) = 5\,700$ in fairly good agreement with the experimental results of Jones and Rodrigues [8] who get $H_0^-(111) = 2\,444$ and $H_0^+(100) = 5\,390$. A few degrees difference in T_c between samples could bring these values into better agreement.

In a neighborhood of approximately one degree around compensation, further resonances are observed. We are led to assume that the sample breaks up into domains with spins lying along the different (111) directions. Because of the small magnetization, there will be no demagnetizing effects for these domains so that they will resonate independently of each other. The number of resonances to be expected will depend upon the number of inequivalent (111) directions with respect to H_0, allowing for two opposite orientations of the sublattices. In general, one expects

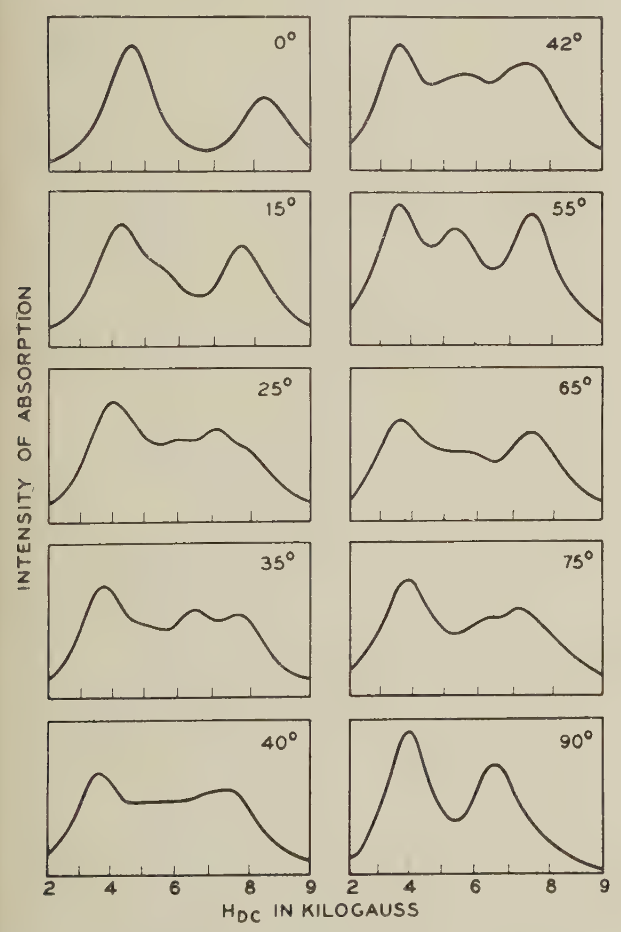


Fig. 4. — Resonances observed at $T = T_c$ believed to arise from spin systems pointing along the different allowable (111) directions including those cocked relative to the applied field.

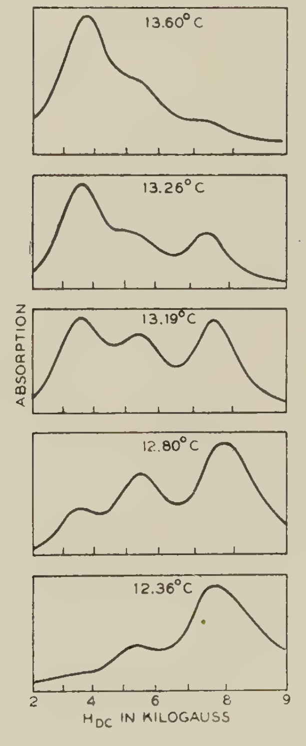


Fig. 5. — Resonances observed in the immediate vicinity of T_c, with H_0 along a (111) direction showing growth of domains with spins along a particular (111) orientation relative to those with spins in other (111) directions, until finally we approach the conditions of a single domain with Gd pointing down above T_c (the line at low field).

a maximum of six resonances for an arbitrary direction of H_0 in the (110) plane. As many as five can be identified in some of the traces shown in fig. 4. With H_0 along (100), $\theta = 0°$, all the (111) directions are equivalent and one finds only two resonances corresponding to the cases of Fe making acute or obtuse angles respectively with respect to H_0.

If one postulates a very slight variation in T_c in different parts of the sample, then domains with different orientations will exist simultaneously over a slight temperature range around T_c. As the temperature decreases, those with Fe down will grow at the expense of those with iron up as shown in fig. 5. Calculation of the frequencies of the resonant modes with the spin system cocked with respect to H_0, as well as a discussion of line widths will appear in a forthcoming publication.

REFERENCES

[1] Bertaut (F.) and Forrat (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 382.
[2] Geller (S.) and Gilleo)M. A.), *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 239.
[3] Wangsness (R. K.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1085 ; 1954, **93**, 68.
[4] Dreyfus (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **241**, 552 ; 1956, **241**, 1270.
[5] Calhoun (B. A.), Smith (W. V.) and Overmeyer (J.), AIEE Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Wash., D. C., 1957.
[6] Paulevé (J.), AIEE Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Wash., D. C., 1957.
[7] Bowers (K. D.) and Owen (J.), *Rep. Prog. Phys.*, London, 1955, **18**, 304.
[8] Jones (R. V.) and Rodrigues (R. P.) (Private communication).

DISCUSSION

Mr. Kittel. — Are the g-value ratios in reasonable agreement with those found in paramagnetic salts containing these ions ?

Mr. Clogston (for Geschwind). — The g-value deviations from the spin-only value are similar to those obtained by paramagnetic resonance experiments but seem to be different by experimentally significant amounts.

Mr. Schlömann. — In the theory of ferrimagnetic resonance it is usually assumed that the two sublattice magnetizations are aligned parallel and antiparallel to the field if no anisotropy forces are present and if no driving field is applied. One can show, however, that this assumption is not correct, if the applied field exceeds a critical value equal to the net magnetization times the exchange parameter (paper presented at the Solid State Conference in Brussels, 1958). In the compensation region this critical field strength becomes very small. I should like to ask whether the applied field has always been smaller than this critical field in the present experiments.

Mr. Geschwind. — It must be borne in mind that just as the anisotropy of the sublattices and the susceptibility of the Gd strongly influence the resonance frequency in the region of the compensation temperature, T_c, so do they affect the so called critical field. The net result, is to make the critical field larger than one might expect by neglecting the anisotropy and susceptibility. This will be reported on in greater detail in a subsequent publication. Nonetheless, the critical field was indeed exceeded in our experiments, as shown by the breaks in |the curves in figure 2. However, this occured so close to T_c, that we were able to extrapolate to T_c, to obtain the fields for resonance at T_c, assuming the sublattices had remained aligned along the external magnetic field.

RESONANCE MAGNETIQUE DE $MnAu_2$

Par Georges ASCH,
Laboratoires Pierre-Weiss, Strasbourg, France.

Résumé. — La résonance magnétique de $MnAu_2$ polycristallin a été étudiée à 9 300 MHz et 35 630 MHz entre — 100 °C et + 140 °C. Les résultats expérimentaux relatifs au domaine antiferromagnétique s'interprètent convenablement par la théorie de la résonance antiferromagnétique appliquée au modèle proposé par L. Néel pour l'interprétation des propriétés magnétiques de $MnAu_2$.

Abstract. — Magnetic resonance of polycrystalline $MnAu_2$ has been observed at 9 300 MHz and 35 630 MHz between — 100 °C and + 140 °C. The resonance observed in the antiferromagnetic state is explained by antiferromagnetic resonance theory applied to the model of $MnAu_2$ given by L. Néel.

Dans le cadre de l'étude d'ensemble entreprise au Laboratoire Pierre Weiss de Strasbourg des propriétés magnétiques de $MnAu_2$, nous avons mesuré l'absorption par ce corps des ondes électromagnétiques ultra-courtes en fonction d'un champ statique externe.

Cette étude a été réalisée à la fréquence de 9 300 MHz à la température de 17 °C, ainsi qu'à la fréquence de 35 630 MHz dans un domaine de températures s'étendant de — 100 à + 140 °C.

L'étude expérimentale est basée sur la mesure de la variation en fonction du champ statique externe de la puissance transmise par une cavité résonnante dans laquelle était fixé l'échantillon à étudier. Ce dernier, ayant la forme d'un disque plan dont la surface a été polie à l'alumine, constitue le fond de la cavité.

Les mesures faites aux différentes fréquences ont porté sur les mêmes disques.

Nous avons vérifié sur des échantillons provenant de la même fusion et ayant subi les mêmes traitements thermiques que l'alliage utilisé possède les propriétés magnétiques caractéristiques de $MnAu_2$.

Rappelons qu'au-dessous de 90 °C dans les champs inférieurs à un champ seuil (d'environ 10 000 Oe) $MnAu_2$ est antiferromagnétique ($\chi_0 = 370.10^{-6}/g$).

Pour les champs supérieurs au champ seuil l'aimantation croît rapidement et tend vers une saturation. $MnAu_2$ présente alors les propriétés d'un ferromagnétique. Quand la température approche de 90 °C, la valeur du champ seuil diminue. Au-dessus de 90 °C, $MnAu_2$ est paramagnétique et sa susceptibilité est indépendante du champ.

Les résultats expérimentaux sont les suivants [1] :

A 9 300 MHz et 17 °C aucune variation de l'absorption en fonction du champ n'est décelable.

A 35 630 MHz l'absorption est fonction du champ et de la température (*fig.* 1).

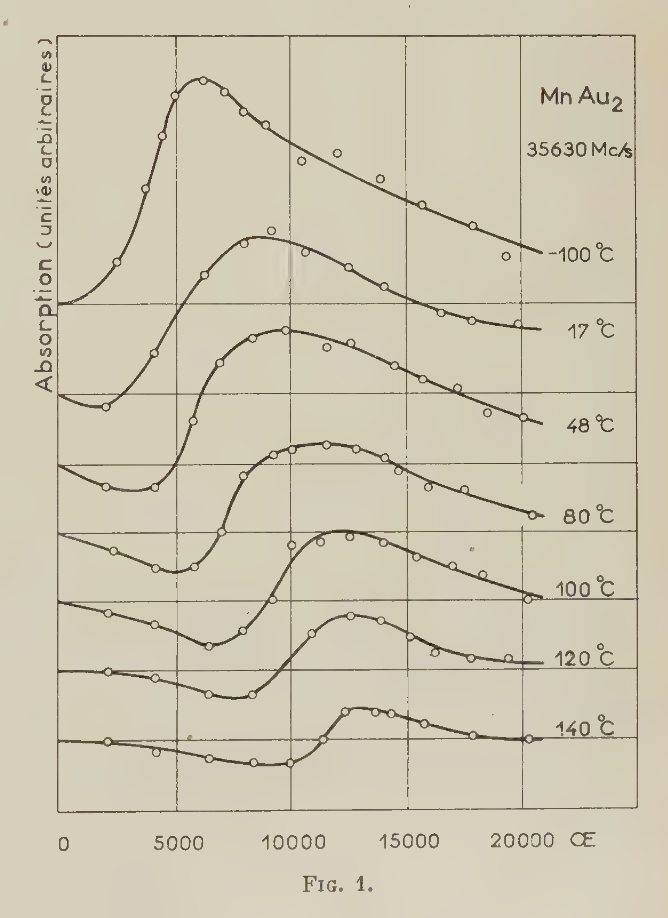


Fig. 1.

A — 100 °C on observe un maximum d'absorption vers 6 000 Oe ; de — 100 °C à 90 °C le maximum d'absorption se déplace vers des champs plus élevés et la courbe d'absorption s'étale.

Au-dessus de 90 °C on observe vers 12 700 Oe un maximum d'absorption pratiquement indépendant de la température. Aux températures supérieures à la température de Néel (90 °C) le maximum d'absorption correspond à la résonance paramagnétique. L'équation de résonance,

$$\omega = \gamma H_{res}$$

$\left(f = \frac{\omega}{2\pi}\right.$ est la fréquence de travail et $\left.\gamma = g\frac{e}{2mc}\right)$ permet la détermination du facteur de Landé g. Le calcul donne $g = 2{,}0_0$.

Dans la région antiferromagnétique, l'interprétation quantitative des résultats est rendue complexe, d'une part par le fait que le champ de résonance et le champ seuil sont d'un ordre de grandeur voisin, d'autre part par la nature polycristalline des échantillons étudiés.

Nos résultats expérimentaux sont néanmoins exploitables pour les températures très en dessous de la température de Néel et tant que le maximum d'absorption se produit dans des champs nettement inférieurs au champ seuil. Ceci est en particulier le cas pour les expériences réalisées en dessous de la température ambiante. Notre essai d'interprétation quantitative portera donc sur l'expérience réalisée à — 100 °C.

L'équation de résonance d'un monocristal antiferromagnétique a été calculée par Nagamiya [2], Keffer et Kittel [3]. Sous la forme donnée par Nagamiya on a :

$$[\alpha^2 \cos^2\theta + \alpha(1+\alpha)\sin^2\theta\cos^2\theta]\,h^4 + [(1+\alpha^2+2\alpha G^2)\cos^2\theta + (1-G^2)\sin^2\theta]\,h^2 + (1-G^2)^2 = 0. \quad (1)$$

Dans cette équation on pose : θ = angle de l'axe cristallographique de facile aimantation avec le champ.

$$\alpha = 1 - \frac{\chi_{//}}{\chi_\perp}; \qquad h = \frac{H}{H_0} \quad \text{avec} \quad H_0 = \frac{\omega}{\gamma}.$$

$$G = \frac{(2nK')^{1/2}}{H_0};$$

n = coefficient de champ moléculaire d'échange entre sous-réseaux modifié de façon à tenir compte de tous les termes d'interaction isotrope entre sous-réseaux.

K' = énergie d'anisotropie magnétique.

Aux températures inférieures à la température de Néel où $\alpha \approx 1$, l'équation (1) devient :

$$\pm H_{//} = \frac{\omega}{\gamma} - (2nK')^{1/2} \quad \text{pour} \quad \theta = 0 \quad (2)$$

$$H_\perp^2 = \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 - 2nK' \quad \text{pour} \quad \theta = \pi/2. \quad (3)$$

L'absence de résonance à 9 300 MHz conduit à adopter, pour le champ de résonance à 35 630 MHz, l'équation (2) sous la forme :

$$H_{//} = (2nK')^{1/2} - \frac{\omega}{\gamma}. \quad (4)$$

L'impossibilité de l'équation (3) signifie que la résonance n'est susceptible de se produire que dans un domaine limité d'orientations θ.

Nous supposerons que le maximum d'absorption est au voisinage de $\theta = 0$. L'application de l'équation (4) à la courbe de résonance à — 100 °C permet d'écrire :

$$nK' = 1{,}75 \,.\, 10^8. \quad (5)$$

Afin de pouvoir déterminer n et K' nous utiliserons deux autres équations résultant des mesures de MM. Meyer et Taglang [4] et adopterons la notation utilisée par L. Néel dans la théorie donnée par celui-ci des propriétés magnétiques de $MnAu_2$ [5].

En supposant l'énergie magnétocristalline de la forme :

$$E_c = -\frac{1}{2} K_0 (\cos^2\varphi + \cos^2\varphi') - K_1 \cos\varphi \cos\varphi'$$

φ et φ' étant les angles des deux sous-réseaux magnétiques avec l'axe de facile aimantation, et en posant :

$$K = K_0 + K_1 \qquad K' = K_0 - K_1$$

$$r = \frac{2K}{nM^2} \qquad r' = \frac{2K'}{nM^2}$$

les aimantations spontanées de chaque sous-réseau étant supposées de même valeur et égales à $M/2$; à — 100 °C l'expérience donne :

$$M = 42{,}0 \text{ u.e.m/g.}$$

L'expression du champ seuil est :

$$H_s = nM\,.\,(r'(1-r))^{1/2} \quad \text{lorsque} \quad r + r' < 1 \quad (6)$$

$$H_s = nM/2\,.\,(1 + r' - r) \quad \text{lorsque} \quad r + r' > 1.$$

Des mesures de Meyer et Taglang il résulte que, à — 100 °C, H_s = 10 200 Oe. Dans la région ferromagnétique la loi d'approche à la saturation étant linéaire en b/H^2 avec $b = 4K^2/15M^2 = n^2 r^2 M^2/15$, la détermination expérimentale de b permet d'écrire :

$$nr = 980. \quad (7)$$

La résolution des équations (5), (6), (7) et la discussion de leurs solutions, permettent la détermination de n, r, r'. Le calcul donne :

n = 1 380 ; r = 0,71 ; r' = 0,11

K = 8,6 . 10^5 ergs/g K' = 1,4 . 10^5 ergs/g

K_0 = 5 . 10^5 ergs/g K_1 = 3,6 . 10^5 ergs/g.

Conclusion. — Les équations tirées de la théorie du métamagnétisme de L. Néel jointes aux équations de la résonance antiferromagnétique forment

un système permettant la détermination des grandeurs magnétiques caractéristiques de $MnAu_2$. Quoique les valeurs numériques ainsi calculées ne soient pas absolument satisfaisantes, on peut néanmoins estimer convenable leur ordre de grandeur, eu égard aux approximations employées.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Asch (G.) et Meyer (A. J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1180.
[2] Nagamiya (T.), *Progress Theor. Phys.*, 1951, **6**, 342.
[3] Keffer (F.) et Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 329.
[4] Meyer (A. J. P.) et Taglang, *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 457 et Colloque National de Magnétisme de Strasbourg, juillet 1957.
[5] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1549.

DISCUSSION

Mr. Kittel. — $MnAu_2$ has probably one of the most unusual arrangements of exchange fields for which electron spin resonance experiments have been carried out. It is satisfying that so much useful information can be extracted from the microwave measurements.

M. Soutif. — Pourquoi les courbes d'absorption commencent-elles par décroître lorsque le champ croît à partir de zéro ?

M. Asch. — Dans l'état actuel de nos expériences, il n'est pas possible d'avancer une interprétation certaine de ce phénomène.

ABSORPTION SPECTRUM OF MANGANOUS HALIDES TETRAHYDRATES IN THE ANTIFERROMAGNETIC STATES

By IKUJI TSUJIKAWA and EIZO KANDA,
The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai, Japan.

Résumé. — Nous avons observé le spectre d'absorption de $MnCl_2.4H_2O$ et de $MnBr_2.4H_2O$ entre 20 °K et 1,2 °K, afin d'étudier les états antiferromagnétiques par spectroscopie. Les champs moléculaires qui se déduisent des mesures du nombre d'onde en fonction de la température et de la polarisation en fonction du champ sont bien d'accord avec les résultats de Henry. La direction préférentielle des deux sels est l'axe c ou proche de l'axe c. Le champ seuil est entre 2 500 Ø et 5 000 Oe pour $MnCl_2.4H_2O$ et entre 7 500 Oe et 10 000 Oe pour $MnBr_2.4H_2O$, à 1,2 °K respectivement.

Abstract. — We have observed the absorption spectrum of $MnCl_2.4H_2O$ and $MnBr_2.4H_2O$ between 20 °K and 1,2 °K in order to study the antiferromagnetic states spectroscopically. The molecular fields which are deduced from the measurements of wave number as a function of temperature and of spectral polarisation as a function of field are in good agreement with Henry's results. The preferred direction for the two salts is found to be the c-axis or near to the c-axis. The critical field is between 2,500 Ø and 5,000 Ø for $MnCl_2.4H_2O$ and between 7,500 Ø and 10,000 Ø for $MnBr_2.4H_2O$ at 1,2 °K respectively.

When paramagnetic salts become antiferromagnetic, we can expect polarization and energy shift of the absorption spectrum. We have chosen the monoclinic crystals of $MnCl_2.4H_2O$ and $MnBr_2.4H_2O$ as the Néel temperature T_N of these salts are easily obtained (1,6 °K and 2,2 °K respectively) [1], [2]. Furthermore the Mn^{2+} ions have line shape absorptions [3]. We measured the violet doublet absorption of these salts between 20 °K and 1,2 °K with a grating spectrographe with 2,5 Å per mm dispersion. We also observed the spin flopping phenomena with the magnetic field up to 23,000 Ø.

According to the theory of Tanabe and Sugano [4], the observed two line shape absorptions, the separations of which are 14 cm^{-1} in chloride and 9 cm^{-1} in bromide, are by the transition ${}^6A_1(d\varepsilon^3\, d\gamma^2) \to {}^4A_1$ or ${}^4E(d\varepsilon^3\, d\gamma^2)$ in cubic crystalline field which corresponds to the transition ${}^6S \to {}^4G$ in free ion. Even if the excited state is ${}^4E$, orbital degeneracy must be resolved to give ${}^4A_1$, and ${}^4A_2$ due to the lower symmetry of the ligand C_{2v} in this case. It is probable that the excited state is the components of crystalline Stark splitting $\pm\frac{3}{2}$ and $\pm\frac{1}{2}$ of ${}^4A_1$ or ${}^4A_2$.

The splitting of the ground state components $\pm\frac{5}{2}$, $\pm\frac{3}{2}$, $\pm\frac{1}{2}$ should be considered smaller than 0,1 cm^{-1} so that it is masked by line breadth $3 \sim 4$ cm^{-1}.

According to X-ray analysis [5], space group of chloride is C_{2h}^5 and there are four molecules per unit cell. The ligand of manganous ion forms an octahedron of which two neighbour corners are occupied with Cl and others with H_2O. Its symmetry is near to C_{2v} and the 2-fold axis of one molecule is oriented almost along the b-axis. The overall axis of the four molecules, can be considered to be paralleled to the b-axis. We ascertained that there is no phase change at T_N by observation with parallel light and crossed Nicols.

TABLE I

RELATIVE INTENSITIES OF V_1 AND V_2

SALTS	$MnCl_2.4H_2O$						$MnBr_2.4H_2O$					
Temperatures	20 °K		4.2 °K		1.4 °K		20 °K		4.2 °K		1.6 °K	
Abs. Lines	V_1	V_2	V_1	V_2	V_1	V_2	V_1	V_2	V_1	V_2	V_1	V_2
L//b, **E**//a	4	5	4	6	4	2	40	40	40	40	25	25
L//b, **E**//c′	5	6	5	4	10	3	9	10	10	9	20	2
L//a, **E**//b	3	5	3	4	4	6	2	6	4	6	5	0
L//a, **E**//c′	5	6	5	4	10	3	8	9	8	6	20	2

1. **Results in absence of field.** — In Table 1, the relative intensities of V_1 and V_2 (designated from the longer wave length side) at different temperatures are shown. There are considerable anisotropies in both salts, especially in bromide.

In the case of **L** (incident light) // a, **E** (electric

vector of L) // c′(c′ ⊥ a, b) and in the case of **L** // b, **E** // c′, we obtain similar polarization so that these absorptions are caused by electric dipole. The measured oscillator strength is the order of 10^{-8}. Above and below T_N, we find remarkable changes of polarization. In the antiferromagnetic state, V_2 becomes very weak generally relative to V_1. This should not occur if the excited state consists of two orbital components originating from ^4E and it is probable that these are the crystalline Stark components $\pm \frac{3}{2}$, $\pm \frac{1}{2}$ of $^4A_1$ or $^4A_2$.

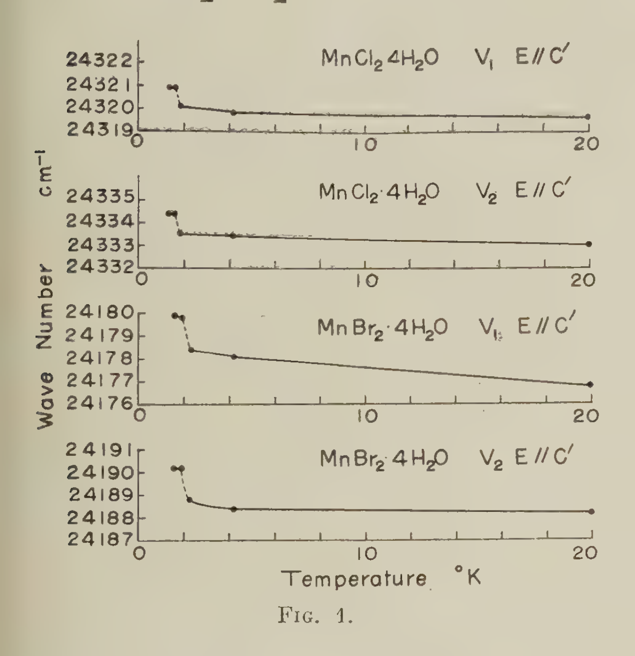


Fig. 1.

In fig. 1. temperature variations of the wave number of V_1 and V_2 are shown. Both lines shift to the shorter wave length by 0,9 cm^{-1} in the chloride and by 1,5 cm^{-1} in the bromide respectively from just above T_N.

Below T_N, both the ground and excited states should be in the molecular field which causes the splitting of spin components in each state. Firstly, we assume that the $\pm \frac{3}{2}$ component is lower in the excited states and the g-value is equal to 2. From Henry's magnetization data [2], the measured molecular field at 1,4 °K in the chloride is 9,000 Ø and at 1,6 °K in the bromide is 16,500 Ø. These molecular fields cause splittings 0,84 cm^{-1}, 1,54 cm^{-1} respectively, between two neighbouring components M_s, $M_{s\pm1}$.

Therefore the ratio of electron population is 10 : 4,4 or 10 : 3,7, respectively, for the two neighbouring components according to the Boltzmann distribution law. From these considerations, we can expect that the intensity maxima position of V_1 and V_2 shifts to shorter wave length by 0,84 cm^{-1} or 1,54 cm^{-1}. The splitting must be masked by the line width 3 ∼ 4 cm^{-1}. Also it is probable that some distribution of the molecular field exists. The measured shifts are in good accordance with such expectation. For the polarization, if we suppose that the transition moments are not varied above and below T_N and take into consideration the electron population for each spin component, and the contamination of these spin components, the calculated intensity qualitatively explains the experimental results.

2. **Results with field up to 23,000 Ø.** — Fig. 2 shows the polarization of $MnCl_2.4H_2O$ with magnetic field at 1,2 °K. A, S and P designate the

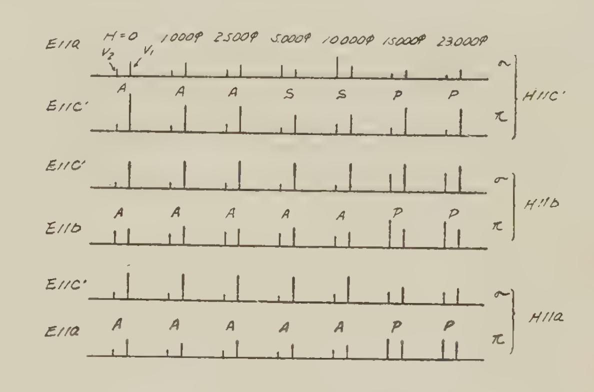


Fig. 2.

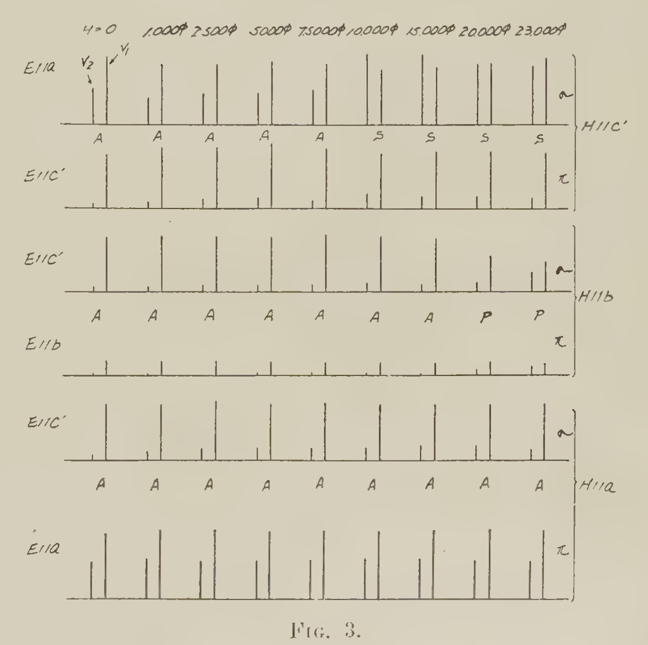


Fig. 3.

states considered to be antiferromagnetic, spin flopping and paramagnetic, respectively. When the magnetic field is parallel to the c′-axis and between 2,500 Ø and 5,000 Ø, the spin flopping takes place. Furthermore between 10,000 Ø and

15,000 Ø, it returns to the P-state. The polarization of the S-state is similar to that of the P-state in the case of **H** // a, so that the spin direction seems to be close to the a-axis in the S-state. In the P-state, the spin is almost parallel to the magnetic field and it is reasonable that its polarization is similar to that of the A-state. When the magnetic field is parallel to the b- and a-axis and between 10,000 Ø and 15,000 Ø, it returns to the P-state. From the above results, it can be concluded that the c-axis or an axis near to the c-axis is the preferred axis. The molecular field of Henry's results at 1,2 °K is about 12,000 Ø and in agreement with our results.

Fig. 3 shows the polarization of $MnBr_2.4H_2O$ with the magnetic field at 1,2 °K. The general behavior is analogous to $MnCl_2.4H_2O$. When the magnetic field is parallel to the c′-axis and between 7,500 Ø and 10,000 Ø spin flopping takes place ; Bölger [6] derives 8,800 Ø for the critical field at 1,4 °K from antiferroresonance experiments. Up to 23,000 Ø, it does not return to the P-state, but when field increases, its polarization approaches to that of the A-state. When the magnetic field is parallel to the b-axis and between 17,000 Ø and 18,000 Ø, it returns to the P-state. When the field is parallel to the a-axis, it does not return to the P-state in our maximum field. The molecular field of Henry's results is about 17,500 Ø at 1,2 °K and in agreement with our results in the case of **H** // b. The anisotropy is more pronounced than $MnCl_2.4H_2O$. The preferred axis is the c-axis or near to the c-axis as in $MnCl_2.4H_2O$.

REFERENCES

[1] Friedberg (S. A.) and Wasscher (J. D.), *Physica*, 1953, **19**, 1072.
[2] Henry (W. E.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1146.
[3] Gielessen (J.), *Ann. Physik*, 1935, **22**, 537.
[4] Tanabe (Y.) and Sugano (S.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1954, **9**, 766.
[5] MacGillavry (C. H.), Private communication to Prof. T. Watanabe of Osaka University, Japan.
[6] Bölger (B.), Conférence de Physique des Basses Températures, Paris, septembre 1955.

RÉSONANCE FERRIMAGNÉTIQUE DES FERRITES ET GRENATS A TEMPÉRATURE DE COMPENSATION

Par J. PAULEVÉ, B. DREYFUS et M. SOUTIF,
Université de Grenoble, France.

Résumé. — On présente une méthode de détermination simple des conditions de résonance d'un ferrite à deux sous-réseaux magnétiques, en négligeant les termes d'anisotropie et de relaxation. On l'applique à l'étude des variations du champ de résonance des ferrites à température de compensation, au voisinage de celle-ci, en particulier dans le cas des ferrites de lithium-chrome et des grenats de gadolinium et d'erbium.

Abstract. — The authors give a simple method for determining the resonance conditions of a ferrite with two sublattices, neglecting the anisotropy and relaxation terms. They apply the method to the study of resonance field variations in ferrites having a compensation temperature. In particular, they report some results dealing with lithium-chrome ferrites and with erbium and gadolinium garnets.

Résonance dans un champ à haute fréquence polarisé circulairement. Intensité des raies. — Les équations de Bloch pour un échantillon sphérique de ferrite à 2 sous-réseaux d'aimantation $\mathbf{M}_1$ et $\mathbf{M}_2$, placés dans un champ magnétique $\mathbf{H}$ s'écrivent en négligeant l'anisotropie et le terme de relaxation

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_1}{\mathrm{d}t} = \gamma_1 \mathbf{M}_1 \wedge [\mathbf{H} + (m - N)\, \mathbf{M}_2] \qquad (1)$$

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{M}_2}{\mathrm{d}t} = \gamma_2 \mathbf{M}_2 \wedge [\mathbf{H} + (m - N)\, \mathbf{M}_1]$$

m désignant le coefficient de champ moléculaire et γ_1 et γ_2 les rapports gyromagnétiques des 2 sous-réseaux. Le coefficient de champ démagnétisant N est négligeable devant m.

Si nous superposons un champ haute-fréquence h, polarisé circulairement, de fréquence angulaire ω_0 et perpendiculairement à H, le système prendra un mouvement de précession si [1] :

$$P = \gamma_1 \gamma_2 \mathrm{H}^2 + [\gamma_1 \gamma_2 m(M_1 + M_2) + (\gamma_1 + \gamma_2)\, \omega]\, H + \omega^2 + \omega m(\gamma_2 M_1 + \gamma_1 M_2) = 0. \qquad (2)$$

Dans cette équation, on doit prendre $\omega = - \omega_0$ si le champ haute-fréquence tourne dans le sens normal de la précession de Larmor, et $\omega = + \omega_0$ s'il tourne en sens inverse.

Pour étudier les conditions d'existence et l'intensité des raies de résonance donnée par l'équation précédente, on étudie [1] le comportement du système, placé dans un champ H donné, partant du repos et soumis à partir du temps $t = 0$ à un champ haute-fréquence tournant à la vitesse angulaire ω_0.

Le calcul montre que la puissance fournie dans ces conditions par le champ haute-fréquence peut s'écrire :

$$W = - \frac{\omega}{\omega - \omega'}\, h^2\, tA \qquad \text{avec}$$

$$A = \gamma_1 \gamma_2 [H + m(M_1 + M_2)]\, (M_1 + M_2) + \omega(\gamma_1 M_1 + \gamma_2 M_2) \qquad (3)$$

ω étant la solution de l'équation $P = 0$ pour la valeur H du champ appliqué.

L'intensité de l'absorption et son signe varient donc comme : $- \frac{\omega}{\omega - \omega'}\, A$, et de plus, une raie de résonance ne sera observable que si W est positif.

Une description graphique particulièrement commode consiste à tracer les hyperboles $P = 0$ dans le plan (H, ω) (fig. 5).

La tangente au point d'intersection de l'hyperbole avec OH est la droite d'équation $A = 0$. En tout point de l'hyperbole on a donc $A < 0$.

Il n'y a donc absorption résonnante que si $\frac{\omega}{\omega - \omega'} > 0$, et les intensités sont proportionnelles à :

$$[\gamma_1^2 \gamma_2^2 (M_1 + M_2)^2 + (\gamma_1 M_1 + \gamma_2 M_2)^2]^{1/2} \cdot \frac{d}{|\omega - \omega'|} \qquad (4)$$

où d est la distance du point représentatif de la résonance à la droite $A = 0$. Le premier facteur est en général voisin de $M_1 + M_2$.

Étude générale des solutions des équations de résonance dans le cas des ferrites à température de compensation. — La figure 1 représente les variations des coordonnées $m(M_1 + M_2)$ et $m(\gamma_2 M_1 + \gamma_1 M_2)$ des points d'intersection de l'hyperbole $H(\omega)$ avec les axes dans le cas de fer-

rites à température de compensation T_c, dans les lesquels $|M_1\,(0\,^{\circ}\mathrm{K})| > |M_2\,(0\,^{\circ}\mathrm{K})|$ et $\gamma_1 < \gamma_2$.

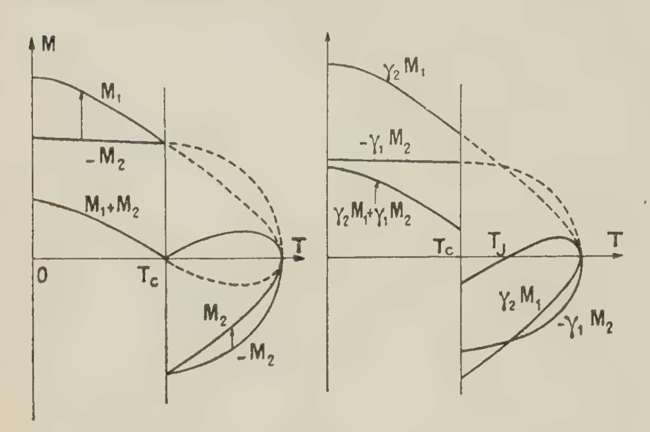


Fig. 1.

Le point T_J sera appelé point de compensation de moments cinétiques. Loin de la température de compensation, l'hyperbole peut être confondue aux fréquences usuelles avec sa tangente à l'origine et l'équation $P = 0$ se réduit à l'expression bien connue

$$\frac{\omega}{H} = \gamma_{\mathrm{eff}} = (M_1 + M_2)\Big/\left(\frac{M_1}{\gamma_1} + \frac{M_2}{\gamma_2}\right). \qquad (5)$$

L'hyperbole $P = 0$ devient tangente à l'axe OH, à la température T_c et à l'axe 0ω à la température T_J, ce qui nous oblige à étudier dans cette région l'équation $P = 0$ sous sa forme rigoureuse.

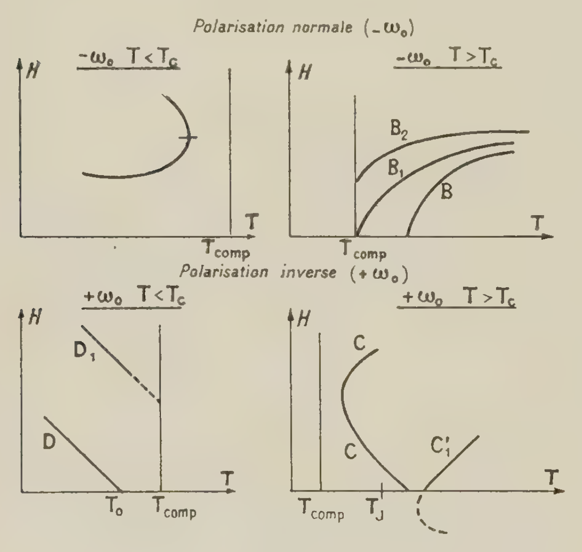


Fig. 2.

L'étude graphique, sur les hyperboles correspondantes, des variations du champ de résonance H, en fonction de la température, donne selon la fréquence et la polarisation du champ haute fréquence utilisé, les divers types de courbes $H(T)$ représentés sur la figure 2.

Dans le cas où $\gamma_1 > \gamma_2$ on obtient des résultats analogues, l'échelle des températures étant inversée.

Les points de ces courbes pour lesquels $H = 0$ correspondent à des résonances dues à la seule action des champs internes : ce sont les résonances d'échange.

Il peut dans certaines conditions en exister 2 l'une pour $-\,\omega_0 = m(\gamma_2\,M_1 + \gamma_1\,M_2)$ un champ haute-fréquence polarisé circulairement dans le sens normal et l'autre pour

$$+\,\omega_0 = m(\gamma_2\,M_1 + \gamma_1\,M_2)$$

en champ haute-fréquence polarisé dans le sens inverse.

Résultats expérimentaux. — *a*) Ferrites de Lithium-Chrome. Le ferrite $Li_{0,5}FeCr_{1,5}O_4$ présente une température T_c de compensation magnétique à —20 °C. Les résultats de l'étude expérimentale en champ polarisé circulairement [2], [3] à 9 400 MHz concordent d'une façon remarquable avec l'étude théorique précédente, tant pour la forme de la courbe $H(T)$, pour le sens du champ tournant absorbé que pour les variations d'intensité des raies de résonance, prévues par la méthode indiquée plus haut à partir des hyperboles $H(\omega)$. Les deux résonances d'échange s'observent à des températures voisines et correspondent chacune à des polarisations différentes du champ haute-fréquence. Les courbes

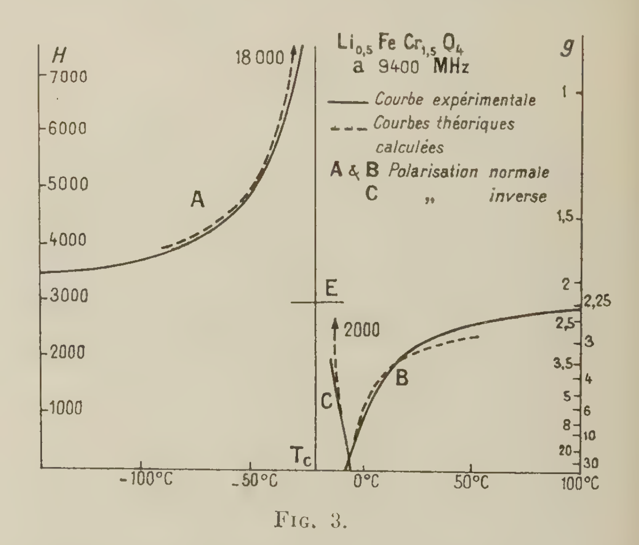


Fig. 3.

observées (*fig.* 3) correspondent aux types A, C et B de la discussion générale.

Une raie d'impureté très faible s'observe au voisinage de T_c dans la région où les autres résonances disparaissent.

b) Grenat de Gadolinium. — Les ferrites des terres rares à structure grenat sont formés par trois sous-réseaux d'ions magnétiques. Les ions Fe^{+++} sont répartis en deux sous-réseaux qui

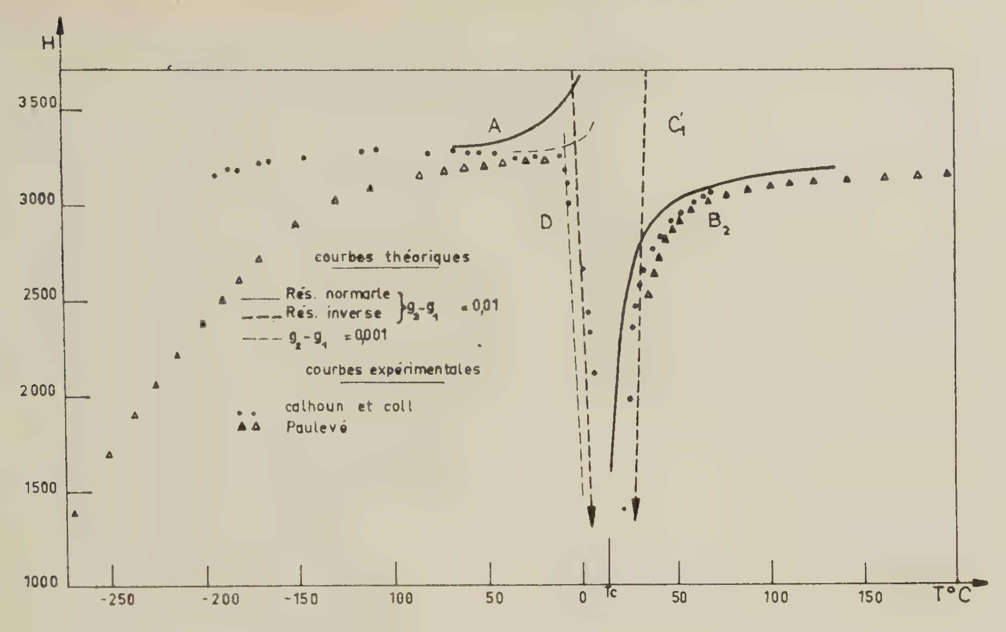

H
3500
3000
2500
2000
1500
1000
-250
-200
-150
100
50
0
Tc
50
100
150
T°C
A
C'1
D
B2
courbes théoriques
Rés. normarle
Rés. inverse
$g_2 - g_1$ = 0,01
$g_2 - g_1$ = 0,001
courbes expérimentales
calhoun et coll
Paulevé

Fig. 4.

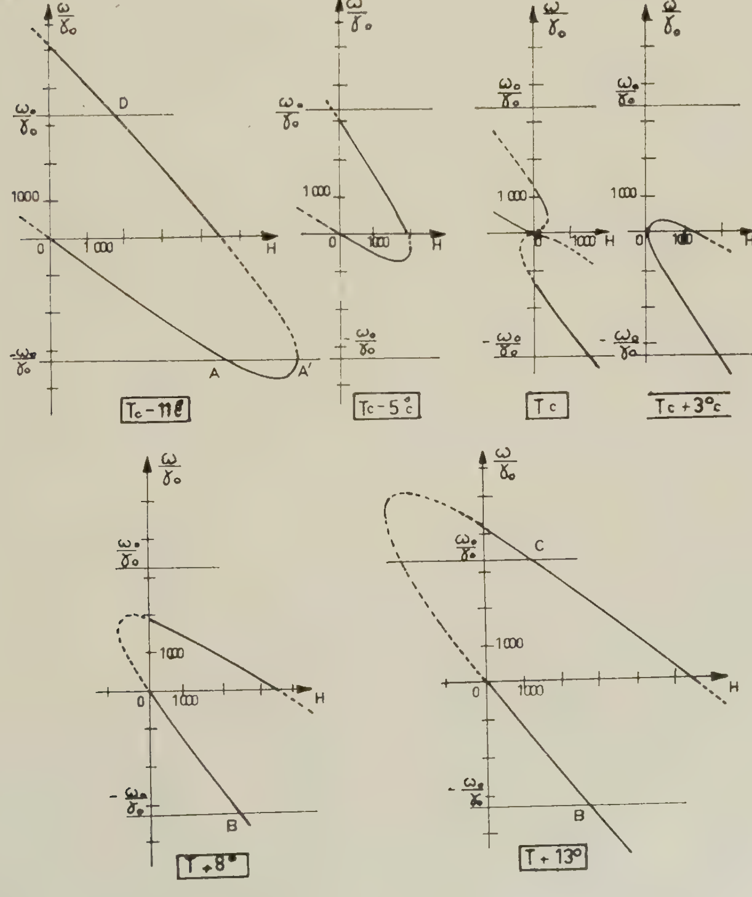

Tc - 11°
Tc - 5°c
Tc
Tc + 3°c
T + 8°
T + 13°
D
A
A'
C
B
1000
H
5 $Fe_2O_3Gd_2O_3$ Hyperboles (H,ω) au voisinage de Tc

Fig. 5.

forment un assemblage ferrimagnétique, avec de très fortes interactions négatives. Sous l'influence d'interactions plus faibles que les précédentes, l'assemblage ferrimagnétique des ions Fe^{+++}, aimante les ions de terres rares, en sens inverse de sa propre aimantation résultante.

Du point de vue de la résonance magnétique, le très fort couplage existant entre les deux sous-réseaux de fer nous permettra de les traiter comme un seul sous-réseau, dont l'aimantation sera la résultante des deux aimantations. Ce réseau sera alors couplé au réseau d'ions de terres rares par un champ moléculaire de coefficient m négatif, assez faible. Nous sommes alors ramenés au problème à deux sous-réseaux ferrimagnétiques étudié précédemment.

Le coefficient de champ moléculaire m et les aimantations des sous-réseaux ont été calculés par Pauthenet [4].

Le grenat de gadolinium présente une température de compensation magnétique à 290 °K, nous le traiterons comme un ferrite à 2 sous-réseaux. Nos courbes expérimentales [3] et celles de Calhoun, Overmeyer et Smith [5] qui les complètent au voisinage de T_c correspondent au cas $g_2 > g_1$ en désignant par l'indice 1 le réseau de gadolinium et par 2 l'ensemble des réseaux de fer.

g_1 et g_2 sont très voisins de 2 et un bon accord

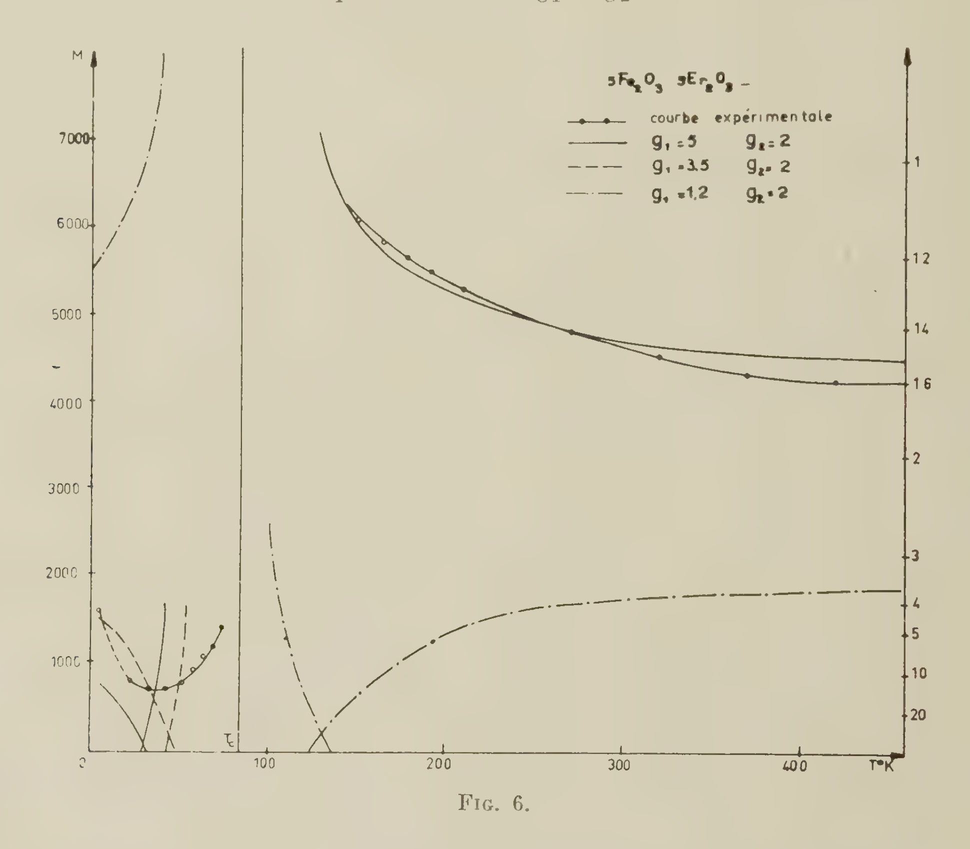


Fig. 6.

avec les courbes expérimentales est obtenu pour $g_2 - g_1 \sim 0{,}01$ (*fig.* 4).

Les courbes $H(T)$ théoriques correspondent aux courbes types A et B_2 de polarisation normale, et D et C_1' de polarisation inverse, signalées au début.

La famille des hyperboles (H, ω) (*fig.* 5) calculée à partir des mesures magnétiques de Pauthenet montre pourquoi la forme des courbes $H(T)$ est très différente de celle obtenue par l'approximation de la tangente que donne la forme usuelle [5]. Ces hyperboles montrent également, qu'en plus du point A d'intersection de $-\omega_0$ avec l'hyperbole, il apparaît lorsque T approche T_c une deuxième résonance A'. Ces 2 résonances voisines étant faibles à cause de la proximité de T_c et très large à cause de la variation très rapide de $H(T)$, la raie correspondante à peu de chance d'être observée, ce qui explique la forme des courbes expérimentales dans cette région.

La résonance inverse D, bien que faible, peut rester fine et observable : c'est elle qui a été observée par Calhoun en champ haute fréquence de polarisation rectiligne, au voisinage immédiat de T_c. La forme très anguleuse de ses courbes $H(T)$ s'explique bien par l'intersection des courbes A et D.

Au-dessus de T_c, la résonance normale B est assez forte et n'a pas de raison de subir les mêmes effets d'élargissement que A, au voisinage de T_c; c'est elle qui est observée expérimentalement dans

cette région, la résonance C étant beaucoup plus faible, comme le montre l'évolution des intensités des raies sur la dernière hyperbole représentée.

c) Grenat d'Erbium. — Le grenat d'erbium présente une température de compensation à 84 °K. La courbe de la figure 6 montre les variations du champ de résonance avec la température.

La structure et les propriétés magnétiques du grenat d'erbium sont très voisines de celles du grenat de gadolinium et comme pour ce dernier, le fort couplage existant dans l'assemblage ferrimagnétique des 2 sous-réseaux de fer, nous permet de le traiter, du point de vue de la résonance, comme un ferrite à 2 sous-réseaux l'un de fer, l'autre d'erbium. Ce corps présente toutefois une particularité importante : le sous-réseau d'erbium est formé d'ions ayant un facteur de Landé très différent de 2 ; la formule classique donne 1,2.

Loin au-dessus de T_c l'expérience donne un facteur $g_{eff} = 1{,}6$, si bien qu'en prenant pour le fer une valeur g_2 de l'ordre de 2 la formule (5) valable dans ces conditions donne pour réseau d'erbium un facteur g_1 de l'ordre de 5. Le facteur de Landé de l'ion erbium étant seulement 1,2, nous avons attribué cet effet au couplage orbite-réseau. En effet, l'étude thermomagnétique du grenat d'erbium a montré l'existence d'un fort champ cristallin qui se manifeste aux basses températures (inférieures à 60 °K) par des effets sur la susceptibilité magnétique, et par une forte anisotropie. Aux températures plus élevées, il ne perturbe pas les mesures de susceptibilité, car l'énergie du couplage reste alors petite devant kT, mais n'en existe pas moins.

Or Kittel [6] a montré — et ses calculs ont été confirmés par Van Vleck [7] — sur un modèle particulier, que s'il existe un couplage entre l'orbite et le réseau, on peut admettre en première approximation, dans les expériences de résonance magnétique, que les changements du moment cinétique orbital sont neutralisés par un chargement compensateur du moment cinétique du réseau.

Ceci reviendrait à attribuer au sous-réseau d'erbium un rapport gyromagnétique

$$\gamma_1 = \frac{M_{\text{spin}} + M_{\text{orb}}}{J_{\text{spin}}}.$$

On aurait alors $g_1 = 6$. Selon la valeur du couplage, on pourra donc avoir pour g_1 des valeurs comprises entre 2 et 6 qui donnent effectivement des courbes théoriques ayant l'allure des courbes expérimentales obtenues. Celles-ci sont déformées dans les champs faibles aux basses températures par des effets d'anisotropie.

Le calcul laisse prévoir que les résonances comprises entre T_J, température de compensation des moments cinétiques et T_c auraient lieu dans un champ haute fréquence de polarisation inverse, mais il n'a pas été possible de faire des mesures en champ polarisé à cette température.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Dreyfus (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 552 et 1270.
[2] Paulevé (J.) et Dreyfus (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1273.
[3] Paulevé (J.), *Thèse* Doctorat d'État, Grenoble, octobre 1957.
[4] Pauthenet (R.), *Thèse* Doctorat d'État, Grenoble janvier 1957.
[5] Calhoun, Overmeyer et Smith, *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 993.
[6] Kittel (C.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 743.
[7] Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 266.

DISCUSSION

Mr. Schlömann (Comment.). — I should like to comment on the fact that the absorption of energy as calculated from the conventional theory can be negative for certain branches of the resonance condition. In the theory it is assumed that the two sublattice magnetizations are aligned parallel and antiparallel to the dc field respectively, as long as no microwave field is applied. One can show that this assumption is not correct, if the dc field is larger than the net magnetization times the exchange parameter (paper presented at the Solid State Conference in Brussels, 1958). For field-strengths larger than this critical value the two magnetization vectors are oriented under a finite angle to the dc field in the position of lowest energy. If this effect is taken into account the calculated energy absorption is positive under all conditions.

Mr. Foner (Remark). — Our resonance data at 10 GHz for single-crystal erbium iron garnet show a much sharper decrease of resonance field near 35 °K than the polycrystalline data of Paulevé, Dreyfus and Soutif in figure 6. Our results qualitatively look like the dashed ($g = 3{,}5$) curves in figure 6.

M. Vautier. — Si l'on admet que le facteur de champ démagnétisant est négligeable devant le coefficient de champ moléculaire, est-ce que cela signifie que les fréquences de résonance sont indépendantes de la forme de l'échantillon ?

M. Paulevé. — Nous avons toujours travaillé sur des sphères et dans ces conditions N est effecvement négligeable devant m.

M. Clogston. — Avez-vous obtenu une valeur pour le champ moléculaire ?

M. Paulevé. — Nous avons utilisé les valeurs déduites des mesures magnétiques de Pauthenet pour calculer les courbes théoriques présentées ici.

RAPPORT SUR QUELQUES RECHERCHES DANS LE DOMAINE DU MAGNÉTISME AUX LABORATOIRES PHILIPS

par H. B. G. CASIMIR, J. SMIT, U. ENZ, J. F. FAST, H. P. J. WIJN, E. W. GORTER, A. J. W. DUYVESTEYN, J. D. FAST et J. J. de JONG.

Laboratoires de Recherches Philips, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Pays-Bas.

Résumé. — Dans la première partie de l'article, on discute de l'anisotropie cristalline d'un certain nombre de composés d'oxydes hexagonaux contenant du baryum. En l'absence d'un champ magnétique extérieur, le vecteur d'aimantation peut être orienté dans une direction arbitraire par rapport à l'axe c. Ce comportement peut déjà être décrit par deux constantes d'anisotropie. On donne des exemples de matériaux présentant, pour le vecteur d'aimantation, une direction privilégiée (le long de l'axe c), un plan privilégié (plan de base) ou un cône privilégié. Ce dernier cas se produit à des températures relativement basses dans des cristaux contenant du cobalt. Il existe aussi des matériaux dans lesquels, à différentes températures, se produisent les trois types d'anisotropie. Des mesures ont porté sur l'anisotropie relativement faible existant dans le plan de base, qui présente une symétrie hexagonale. Dans les cristaux n'ayant que des ions métalliques trivalents, deux de ces ions peuvent être remplacés par un ion divalent et un ion quadrivalent. Il apparaît que la substitution du cobalt favorise alors également l'apparition d'un plan privilégié d'aimantation, comme dans les oxydes qui contiennent des ions métalliques divalents. L'énergie classique dipôle-dipôle a été calculée et il a été démontré qu'elle peut expliquer l'anisotropie observée dans la structure contenant deux couches successives de baryum, qui montrent même en l'absence de cobalt un plan privilégié pour le vecteur aimantation. L'anisotropie dans la structure contenant des couches simples de baryum, qui ont une direction privilégiée du vecteur aimantation, n'est pas expliquée par ce mécanisme et provient probablement de l'interaction spin-orbite. Dans la dernière section, on discute de l'influence de la précipitation contrôlée sur les propriétés magnétiques des alliages. On montre à l'aide d'un microscope électronique que le précipité produit sous champ magnétique provoquant la valeur élevée $(BH)_{max}$ (jusqu'à 12×10^6 gauss-œrsteds) du monocristal « ticonal (« alnico ») contenant 34 % de cobalt comporte, dans la condition optimum, de longues aiguilles parallèles (*fig.* 7.1 et 7.2). On montre de plus, qu'une texture (110) [001] ne peut être obtenue dans du fer à 3 % de silicium que si le métal contient un précipité de composition favorable (par exemple Si_3N_4 ou MnS) et de division favorable (*fig* 7.4).

Abstract. — In the first part of the paper the crystalline anisotropy of a number of hexagonal oxidic compounds containing barium is discussed. In the absence of an external magnetic field the magnetization vector can point in an arbitrary direction with respect to the c-axis. This behaviour can already be described with two anisotropy constants. Examples are given of materials with a preferential direction (along the c-axis), with a preferential plane (basal plane) as well as with a preferential cone for the magnetization vector. The latter case occurs at relatively low temperatures in crystals containing cobalt. There are also materials in which, at different temperatures, all three types of anisotropy occur. The relatively weak anisotropy in the basal plane, which has six-fold symmetry, has been measured. In crystals having only trivalent metal ions, two such ions can be replaced by one divalent and one quadrivalent ion. It appears that substitution of cobalt again promotes the occurrence of a preferential plane of the magnetization, as in the oxides which contain divalent metal ions. The classical dipole-dipole energy has been computed and it is shown that it can account for the observed anisotropy in the structure containing two successive barium layers, which, although not containing cobalt, shows a preferred plane for the magnetization vector. The anisotropy in the structure containing single barium layers, which has a preferred direction of the magnetization vector, is not explained by this mechanism, and presumably originates from spin-orbit interaction. The influence of controlled precipitation on the magnetic properties of alloys is discussed in the last section. With the aid of an electron microscope it is shown that a precipitate, consisting of long parallel needles in the optimal case, causes the high $(BH)_{max}$ value (up to 12×10^6 gauss-oersteds) of single crystal " ticonal " (" alnico ") containing 34 % cobalt, that has undergone a special heat treatment in a magnetic field (*Fig.* 7.1 and 7.2). It is further shown that a (110) [001] texture can be obtained in 3 %-silicon iron only if the metal contains a precipitate of favourable composition (e.g. Si_3N_4 or MnS) and division (*Fig.* 7.4).

1. **Introduction,** par H. B. G. Casimir. — Bien qu'on ait poursuivi l'étude des métaux ferromagnétiques, étude approfondie des caractéristiques du « Ticonal » et réalisation à l'échelle de laboratoire d'un matériau dont $(BH)_{max} = 12 \times 10^6$ gauss.œrsteds [1], nos chercheurs se sont surtout consacrés à l'étude des matériaux ferromagnétiques non métalliques, dont on ne connaissait pratiquement jusqu'en 1950 que les ferrites, oxydes à structure spinelle cubique. La valeur de l'aiman-

tation à saturation de ces ferrites et l'allure de la courbe $1/\chi - T$ au-dessus du point de Curie ont pu être expliquées par Néel [2] par l'hypothèse de l'antiferromagnétisme non compensé, dit ferrimagnétisme. L'étude par la diffraction des neutrons [3] ainsi que l'inversion de l'aimantation rémanente en fonction de la température [4] dans certaines combinaisons ont confirmé cette hypothèse. Par suite de la présence d'anions, l'interaction d'échange entre les moments magnétiques des cations est du type indirect et est appelée super-échange. Cette interaction est presque toujours négative, c'est-à-dire tend vers une orientation antiparallèle des moments de spin des ions métalliques voisins. Il existe toutefois des exemples d'interaction positive dans les oxydes [5]. Le mécanisme du super-échange a été expliqué par Anderson [6], qui a donné une extension détaillée de la théorie proposée par Kramers [7]. Cette théorie donne le résultat généralement valable, que l'interaction de super-échange est maximum lorsque les deux ions métalliques et l'anion intermédiaire sont colinéaires ; elle est beaucoup plus faible lorsque l'angle formé par ces ions est un angle droit. Cette conclusion est extrêmement importante pour l'explication de l'aimantation spontanée dans le réseau spinelle, et a également été confirmée par l'étude de l'aimantation à saturation d'autres substances à structures diverses.

L'importance industrielle des ferroxcubes, ferrites à structure spinelle, est principalement due à leur faible conductivité électrique, qui permet en principe de les utiliser aux fréquences élevées. Le minéral bien connu à structure spinelle, la magnétite, ne possède pas cependant cette propriété ($\rho = 10^{-2}$ Ω cm). Il en résulte que même des traces de Fe_3O_4 dans d'autres ferrites augmentent déjà considérablement leur conductivité, ce qui cause, en plus des pertes par courants de Foucault, des pertes magnétiques relativement grandes du type relaxation [8], probablement dues au couplage du moment de spin de l'électron avec le réseau pendant son mouvement. Les pertes aux fréquences plus élevées, qui commencent vers 5 à 200 Mc/s, sont causées par des phénomènes de résonance identifiés par Snoek [9] comme étant la précession des vecteurs magnétiques des différents domaines de Weiss dans le champ d'anisotropie H^A, qui est proportionnel à la rigidité avec laquelle le vecteur aimantation est lié à la direction de facile aimantation. Il en résulte théoriquement que la fréquence pour laquelle ce phénomène se produit est inversement proportionnelle à la perméabilité aux basses fréquences résultant d'un processus de rotation. La plupart des ferrites à compositions chimiques et à structures céramiques diverses répondent à cette relation dite de Snoek avec un écart inférieur à un facteur 2.

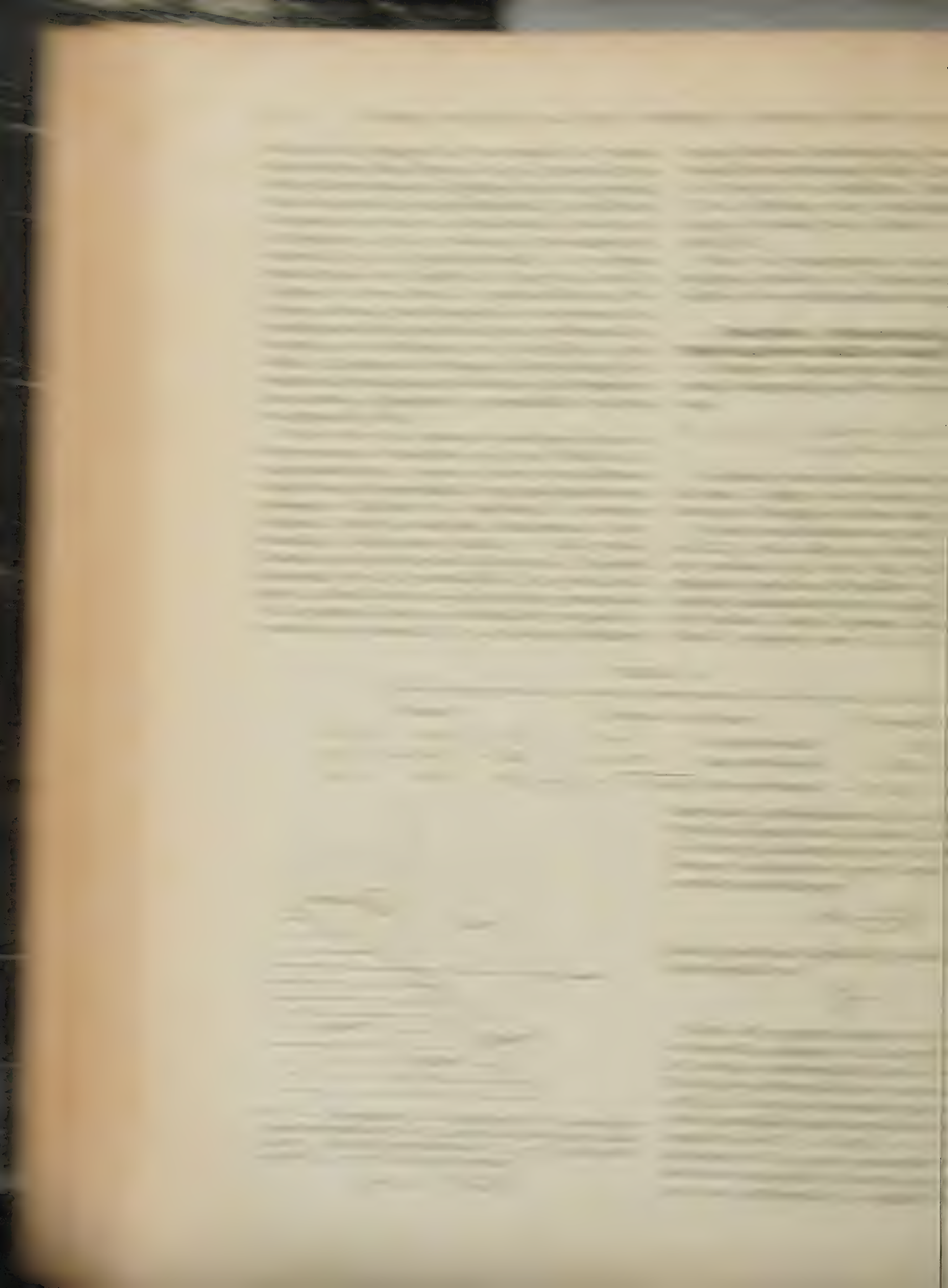
Au cours des dernières années on a trouvé un nouveau groupe de combinaisons contenant de l'oxyde de fer [10], dont la structure cristalline est étroitement liée à la structure spinelle. Dans l'empilement le plus compact des ions oxygène, une petite partie des ions oxygène est remplacée par un ion Ba ; en même temps le nombre d'ions magnétiques diminue de 2 à 3 unités par ion Ba introduit dans le réseau. Cette substitution rend la symétrie crystalline hexagonale. On peut considérer la structure comme étant constituée par des couches de spinelle qui alternent avec des couches hexagonales contenant les ions Ba. Il y a des structures pour lesquelles dans la maille élémentaire les ions Ba sont concentrés dans des couches singulières ; la structure magnétoplumbite dite **M** en est le prototype. Il y a d'autre part des structures dans lesquelles on trouve des ions Ba dans deux couches adjacentes. La structure la plus simple de ce genre n'était pas connue auparavant et fut appelée structure **Y** [11]. Toutes les structures [11] sont des empilements de couches singulières et doubles, contenant l'ion Ba, et de couches multiples à structure spinelle.

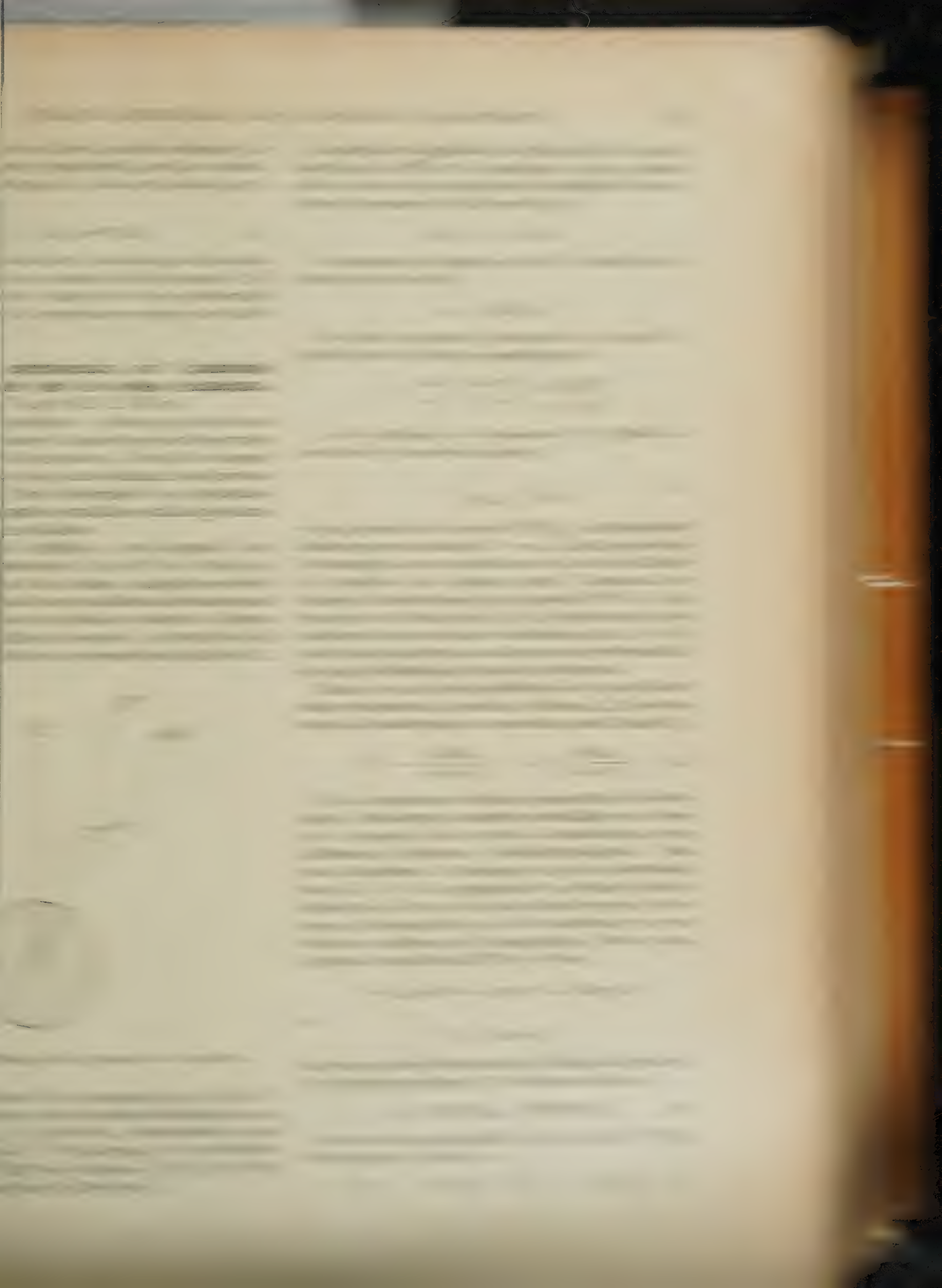
Toutes ces combinaisons sont ferrimagnétiques : les courbes $1/\chi - T$ présentent l'allure exigée par la théorie de Néel. Aussi pour ces combinaisons, qui contiennent de nouveaux types de configuration ionique, on a pu déterminer la configuration des spins au moyen des critères d'Anderson. Ainsi, on obtient un test critique de ces critères d'Anderson sur la grandeur de l'interaction de super-échange en fonction de la configuration ionique [12]

L'intérêt industriel de ces combinaisons réside dans la grandeur et le sens de l'anisotropie magnétocristalline en général assez grande par suite de la faible symétrie [11].

Pour les structures contenant des couches singulières de barium l'anisotropie est en général positive, ce qui signifie que l'on rencontre une direction préférentielle parallèle à l'axe c pour l'aimantation spontanée. Le matériau à structure **M** est l'ingrédient de base pour les aimants permanents : le ferroxdure [13]. Si les cristallites de ce matériau sont orientées dans un champ magnétique on peut obtenir un produit $(BH)_{max} = 3.5 \times 10^6$ gauss. œrsted. Si l'on veut utiliser la force d'attraction d'un aimant, le produit $B_r H_c$ est plus important et, dans ce cas, le ferroxdure est équivalent au « Ticonal ».

Pour les combinaisons à structure **Y** avec deux couches de Ba adjacentes l'anisotropie magnétocristalline est négative, ce qui signifie que le plan de base est le plan préférentiel pour l'aimantation spontanée. Comme la rotation de l'aimantation dans le plan de base se fait très facilement, ces matériaux présentent des propriétés magnétiques douces. La différence avec le ferroxcube réside dans ce que la fréquence de résonance est relativement plus élevée [10]. Ceci résulte du fait que la préces-





La relation (3.3) est indiquée sur la figure 3.2 pour quelques valeurs spéciales du rapport K_1/K_2. Dans tous les cas le matériau est à l'état de saturation pour le champ $H = H_\theta^{A_1}$. La tangente au point zéro est donnée par le champ H_θ^A, le même champ qui résulte de la mesure de c. Si $K_2 = 0$, la courbe d'aimantation est une droite.

Une fois de plus on portera pour des raisons expérimentales M^2 en fonction de H/M, ceci pour faciliter l'extrapolation au moyen des droites obtenues de cette manière [15].

Résultats de mesure. — Du groupe étendu des oxydes hexagonaux [10] on n'a examiné ici que les ferrites $BaFe_{12}O_{19}$, $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ et $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$, pour lesquelles on a choisi respectivement les abréviations de **M**, Co_2**Y** et Co_2**Z**. Sur la figure 3.3 on a porté l'aimantation M en fonction du champ

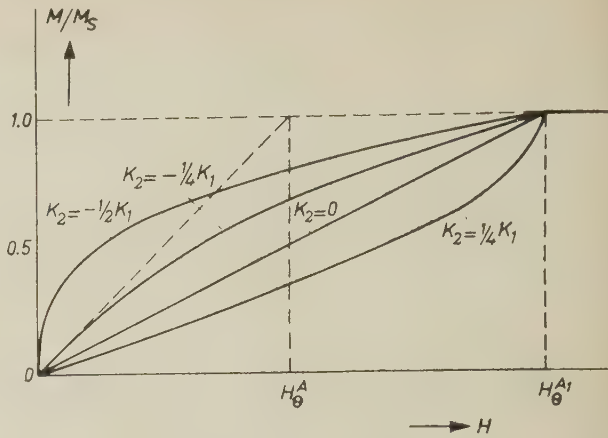


Fig. 3.2. — Courbes d'aimantation d'un cristal avec plan préférentiel, calculées pour différents rapports K_1/K_2 en admettant une rotation uniforme de l'aimantation [$H // c$].

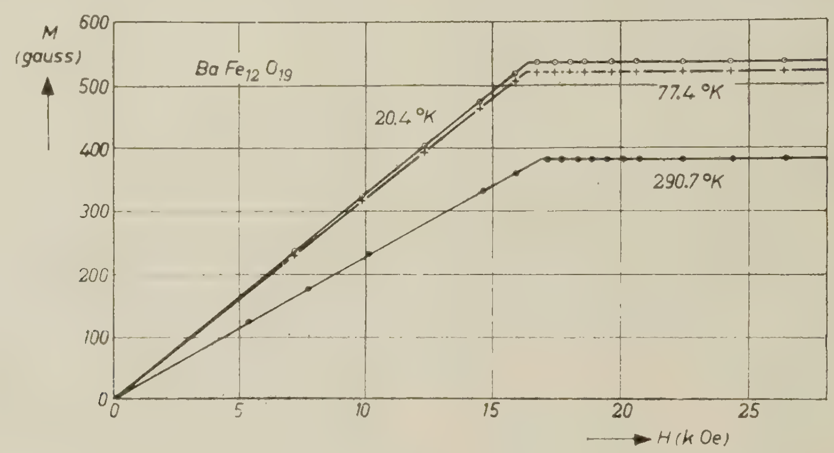


Fig. 3.3. — Courbes d'aimantation d'un cristal de $BaFe_{12}O_{19}$ ($H \perp c$) (M. P. Jongenburger).

magnétique appliqué parallèlement au plan de base ($\theta = 90°$) pour la combinaison $BaFe_{12}O_{19}$, d'après les mesures de M. P. Jongenburger dans nos laboratoires. On constate que $K_2 = 0$ car la relation entre H et M est linéaire jusqu'à la saturation. Ceci est valable pour toutes les températures mesurées. Sur la figure 3.4 on a porté en outre l'aimantation à saturation par gramme, le champ d'anisotropie H_θ^A et l'anisotropie magnéto-cristalline K_1 en fonction de la température.

Sur la figure 3.5 l'aimantation à saturation et le champ d'anisotropie H_θ^A trouvé par les mesures de rigidité sont représentés pour la combinaison Co_2Y. Pour cette dernière, on remarque surtout la chute rapide dans une zone autour de 215 °K. Le champ d'anisotropie y devient pratiquement nul. Le résidu est probablement causé par quelques défauts d'homogénéité de l'échantillon. La caractéristique de $K_1 + 2K_2$ est continue avec un passage à zéro pour 215 °K. Pour des températures inférieures à 215 °K on a pour Co_2**Y** un cône préférentiel dont l'angle d'ouverture θ_0 est représenté sur la figure 3.6. Pour des températures

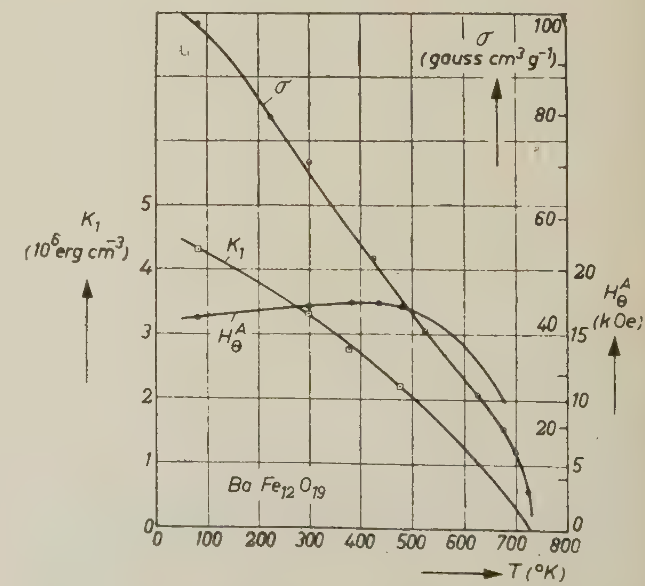


Fig. 3.4. — Aimantation à saturation par gramme σ, champ d'anisotropie H_θ^A et anisotropie magnéto-cristalline K_1 de la combinaison $BaFe_{12}O_{19}$.

inférieures à 215 °K la valeur de l'angle θ_0 décroît rapidement et atteint pour la température de l'azote liquide la valeur $\theta_0 = 68°$. Pour des valeurs

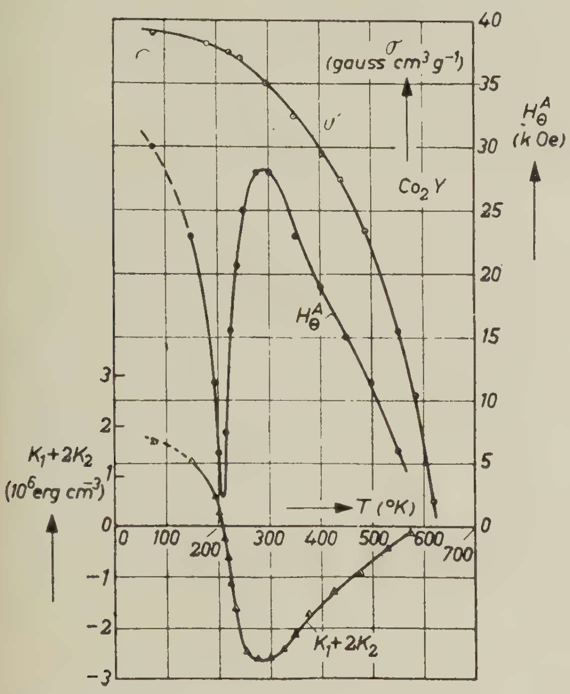


Fig. 3.5. — Aimantation à saturation par gramme σ, champ d'anisotropie H_θ^A, résultant de la mesure de la rigidité, et $K_1 + 2K_2$, déduit de H_θ^A et de l'angle θ_0, pour la combinaison Co_2**Y**.

supérieures à 215 °K Co_2**Y** possède un plan préférentiel jusqu'au point de Curie. Pour la température ambiante normale le champ d'anisotropie a une valeur maximum de $H_\theta^A = 28\,000$ gauss.

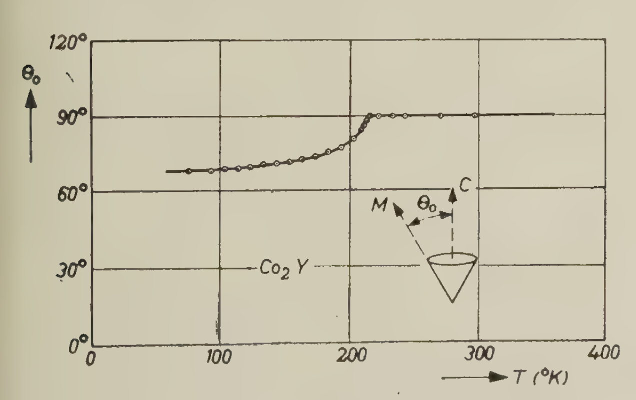


Fig. 3.6. — Angle d'ouverture θ_0 du cône préférentiel en fonction de la température pour Co_2**Y**.

Les courbes d'aimantation ont été mesurées pour diverses températures (*fig.* 3.7) avec le champ magnétique parallèle à l'axe c. A la température ambiante la relation $M — H$ est presque linéaire. La tangente à l'origine donne le même champ d'anisotropie que la mesure de la rigidité. A 215 °K la courbe $M(H)$ présente la courbure convexe prévue (*fig.* 3.7). A 77 °K on constate le compor-

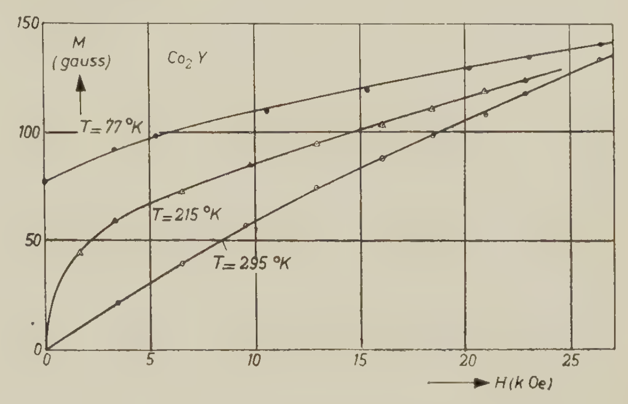


Fig. 3.7. — Courbes d'aimantation de Co_2**Y**, mesurées à différentes températures.

tement caractéristique d'un cône préférentiel, déjà pour le champ $H = 0$ on trouve une aimantation dans la direction c. On a trouvé le point dessiné pour $H = 0$ en utilisant la mesure de l'angle θ_0 d'après $M = M_s \cos \theta_0$. En extrapolant les trois courbes d'après le processus déjà mentionné nous avons déterminé K_1 et K_2 pour les trois températures mentionnées. Le résultat a été représenté sur la figure 3.8 par une courbe dans le dia-

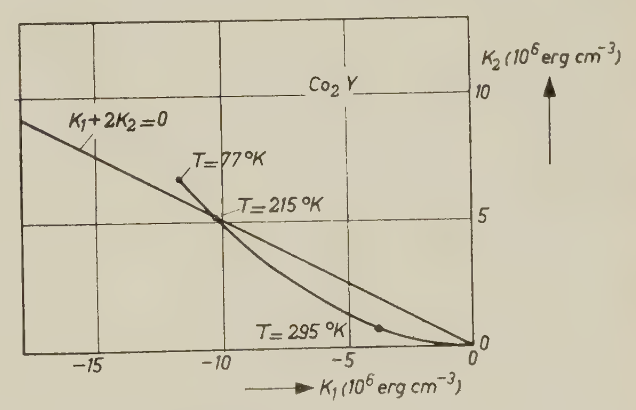


Fig. 3.8. — Diagramme des constantes K_1 et K_2 de Co_2**Y**. L'anisotropie magnéto-cristalline est indiquée à l'aide d'une courbe, dont la température absolue est le paramètre.

gramme $K_1(K_2)$ avec la température absolue comme paramètre. Cette courbe a un point d'intersection à $T = 215$ °K avec la droite $K_1 + 2K_2 = 0$; elle passe donc pour des températures plus basses dans la zone avec cône préférentiel. La précision du résultat n'est pas très grande (env. 10 %) du fait qu'il est nécessaire d'extrapoler relativement loin pour obtenir K_1 ($H_\theta^{A_1} = 10^5$ gauss pour 77 °K). Toutefois les trois mesures indépendantes de H_θ^A,

0_0 et $M(H)$ montrent pour toute la gamme de températures une coïncidence satisfaisante.

Comme le montre la figure 3.9, on rencontre

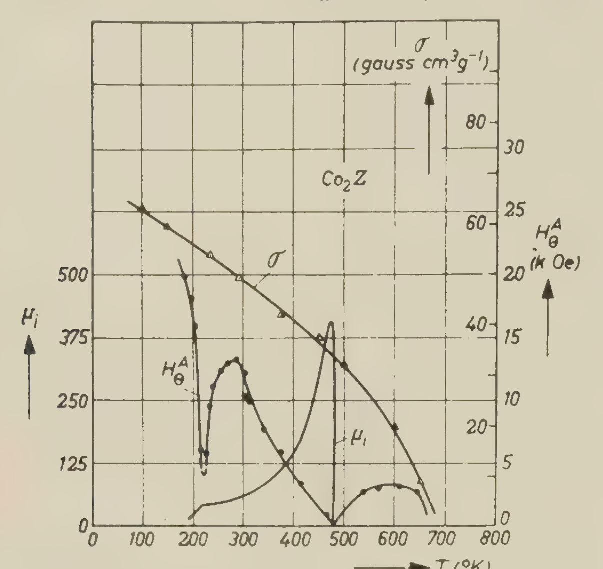


Fig. 3.9. — Aimantation à saturation par gramme σ, champ d'anisotropie H_θ^A et perméabilité initiale μ_i pour la combinaison Co_2**Z**.

pour la combinaison Co_2**Z** le cas remarquable des trois types d'anisotropie. Au-dessus de 480 °K cette substance possède une direction d'aimantation préférentielle (l'axe c), entre 220 °K et 480 °K un plan préférentiel (plan de base) et en dessous de 220 °K un cône préférentiel. Le comportement de la perméabilité initiale de Co_2**Z** mesurée sur un petit tore

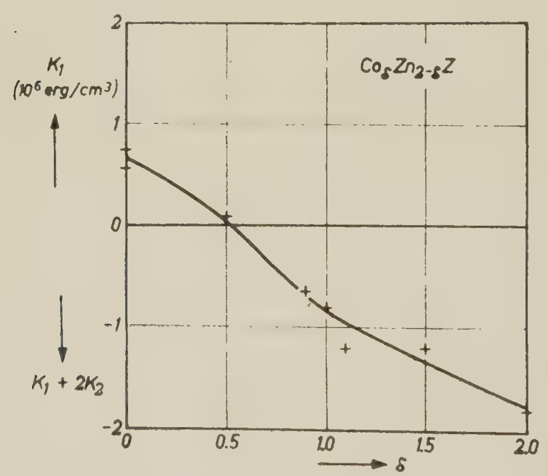


Fig. 3.10. — Anisotropie magnéto-cristalline de la combinaison $Co_\delta Zn_{2-\delta}$**Z** en fonction de δ. Direction préférentielle pour $0 < \delta < 0{,}5$. Plan préférentiel pour $0{,}5 < \delta < 2{,}0$.

monocristallin est particulièrement caractéristique. Cette perméabilité présente une valeur élevée dans la zone du plan préférentiel avec un maximum pour le point de passage à la direction préférentielle (480 °K). Ceci contrairement à la plupart des matériaux ferromagnétiques qui présentent un maximum aux environs du point de Curie. Par cette mesure de μ, la rotation libre de l'aimantation dans le plan préférentiel est particulièrement bien démontrée.

On peut faire varier la température de transition du plan préférentiel à la direction préférentielle pour le Co_2**Z** en ajoutant en solution solide du Zn_2**Z** qui possède une direction préférentielle. Pour $Co_{0 \cdot 5}Zn_{1 \cdot 5}$**Z** le point de transition se situe à la température ambiante. La figure 3.10 montre les anisotropies que l'on peut obtenir à la température ambiante par la variation du rapport Co-Zn. Dans la zone $0 < \delta < 0{,}5$ il existe une direction préférentielle, dans la zone $0{,}5 < \delta < 2{,}0$ un plan préférentiel. Cette possibilité de diriger l'anisotropie permet plusieurs applications, par exemple pour des résonateurs ferromagnétiques à des fréquences choisies au préalable.

Finalement, nous avons mesuré pour la combinaison $Co_{1,92}Fe^{II}_{0,08}$**Z** à la température ambiante l'anisotropie dans le plan de base en mesurant la rigidité $c_\infty = H_\varphi^A . M_s \sin 6\varphi$ en fonction de l'angle φ. Pour cette mesure on suppose $H \ll H_\varphi^A$. Le résultat a été représenté sur la figure 3.11. On

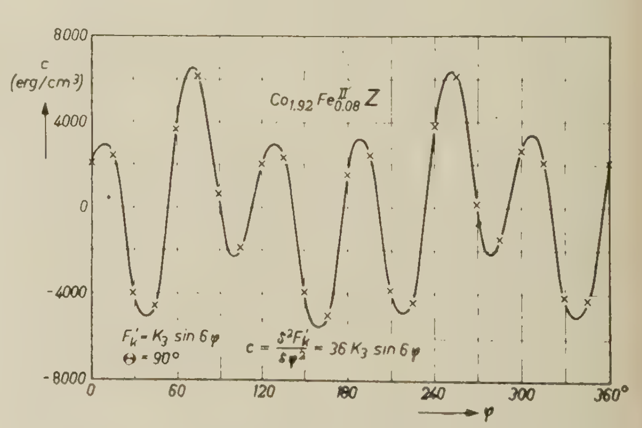


Fig. 3.11. — Anisotropie dans le plan préférentiel de $Co_{1,92}$ $Fe^{II}_{0.03}$ mesuré comme rigidité c en fonction de l'angle φ dans le plan de base. La position $\varphi = 0$ est choisie arbitrairement.

reconnaît, superposées à la symétrie d'ordre 6 à laquelle il faut s'attendre, également des composantes d'ordre 2 et 4. Ceci se comprend facilement quand on admet une légère erreur dans l'orientation du cristal telle que le champ magnétique fasse un petit angle ε avec le plan de base. On obtient ainsi la contribution $H_\theta^A \sin \varepsilon$ à l'anisotropie dans le plan de base. Sur la figure 3.12 on a représenté le résultat de l'analyse de Fourier de la courbe de la figure 3.11. Comme résultat on trouve $K_3 = 122$ erg cm^{-3}. Pour la combinaison Co_2**Y** on

obtient par des mesures analogues $K_3 = 800 \text{ erg cm}^{-3}$ à la température ambiante.

En résumé on peut dire qu'il est possible de

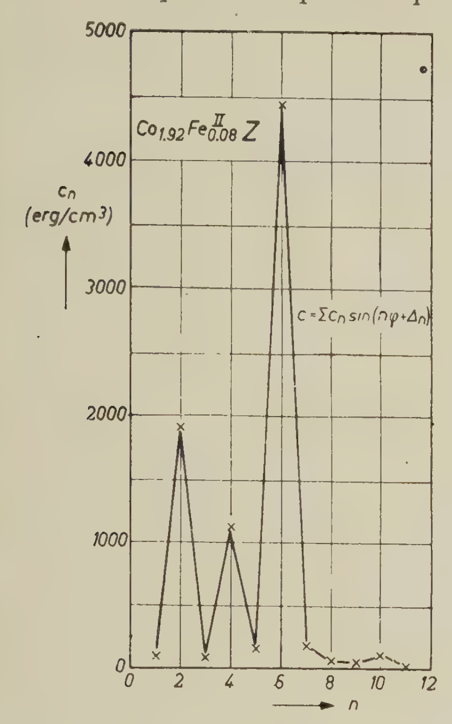


Fig. 3.12. — Analyse de Fourier de la courbe figure 3.11. La composante avec symétrie hexagonale est prédominante.

décrire les propriétés anisotropes de Co_2**Y** et Co_2**Z** avec les trois constantes K_1, K_2, K_3.

4. **La variation de l'énergie magnéto-cristalline de $BaFe_{12}O_{19}$ produite par la substitution de $Co^{2+} + Ti^{4+}$ à $2Fe^{3+}$**, par E. W. Gorter. — Les oxydes ferrimagnétiques $BaMe^{II}_2Fe_{16}O_{27}$ et $Ba_3Me^{II}_2Fe_{24}O_{41}$ ont une direction préférentielle d'aimantation quand l'ion bivalent Me^{II} est Fe^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Mg^{II}, mais un plan préférentiel d'aimantation pour une substitution, au moins partielle, par des ions Co^{II}. Il nous apparut intéressant de rechercher s'il est possible d'introduire des ions Co^{II} dans le $BaFe_{12}O_{19}$ à structure magnétoplombite, et dans ce cas, si l'introduction progressive des ions Co^{II} diminue l'énergie magnétocristalline ($K_1 = 3{,}3 . 10^6$ ergs/cm³ pour $BaFe_{12}O_{19}$) et, finalement, produit un plan préférentiel d'aimantation. Pour introduire des ions divalents Me^{II} dans le $BaFe_{12}O_{19}$, on peut choisir entre : 1) le remplacement simultané des ions Ba^{2+} par La^{3+} et des ions Fe^{3+} par Me^{2+}, représenté par la formule $Ba^{II}_{1-a}La^{III}_aMe^{II}_aFe^{III}_{12-a}O_{19}$, et 2) le remplacement des ions Fe^{3+} par des ions divalents et tétravalents, selon la formule

$$Ba^{II}Me^{II}_aMe^{IV}_aFe^{III}_{12-2a}O_{19},$$

par exemple $Ba^{II}Co^{II}_aTi^{IV}_aFe^{III}_{12-2a}O_{19}$. Bertaut [17] a réussi à préparer $La\,Fe^{II}Fe^{III}_{11}O_{19}$ par une trempe brusque. La formation de $LaCoFe_{11}O_{19}$ en partant d'un mélange de $La_2(CO_3)_3$, $CoCO_3$ et α-Fe_2O_3 comprimé et chauffé à des températures comprises entre 1 200° et 1 500 °C dans l'air et refroidi lentement ou trempé n'est pas complète : un certain pourcentage de la phase à structure magnétoplombite est formée, qui est maximum quand la température de chauffage est d'environ 1 300 °C ; mais on trouve en tous cas dans les diagrammes de spectrométrie à rayons X des réflexions fortes attribuables aux phases pérovskite, $La(Fe, Co)O_{3-\delta}$, et spinelle $(Co, Fe)Fe_2O_4$, et des traces de α-Fe_2O_3.

En outre, cette méthode d'introduction des ions Co^{2+} est limitée à un atome de Co par groupe $BaFe_{12}O_{19}$. On a pu préparer une série de solutions solides entre $BaFe_{12}O_{19}$ et $BaCo_6Ti_6O_{19}$, c'est-à-dire selon la formule $BaCo_aTi_aFe_{12-2a}O_{19}$, en chauffant un mélange comprimé de $BaCO_3$, $CoCO_3$, TiO_2 (anatase) et α-Fe_2O_3 à une température de 1 320 °C, avec plusieurs valeurs de a entre $a = 0$ et $a = 1.9$, et avec $a = 6$.

Dans tous les cas on trouve les réflexions caractéristiques de la phase magnétoplumbite. Une ligne faible à l'angle $\theta = 42°$, qui peut être attribuée à la réflexion 108, peut aussi provenir de la réflexion la plus forte de la phase spinelle, 311. Dans un cas, pour $a = 1{,}1$, la présence d'une phase ferromagnétique avec point de Curie de 520 °C a été vérifiée par la mesure de l'aimantation à saturation dans un champ de 27 000 œrsteds au-dessus du point de Curie de la phase magnétoplombite. En supposant que cette phase soit constituée de $CoFe_2O_4$, il y en aurait environ 2 ½ % en poids. Pour cette raison on s'est contenté de faire des mesures préliminaires sur tous les échantillons, c'est-à-dire des mesures de l'aimantation à saturation dans des champs jusqu'à 6 600 œrsteds et de la perméabilité initiale à 30 kc/sec. Les résultats sont donnés sur la figure 4.1.

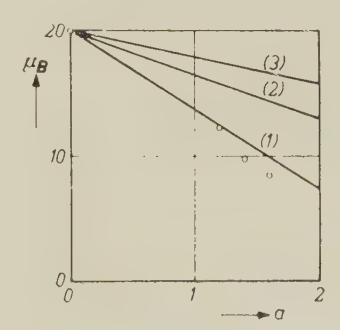


Fig. 4.1. — Moments à saturation en μ_B des matériaux $BaCo_aTi_aFe_{12-2a}O_{19}$: (1) calculés pour le remplacement par les ions Co^{2+} et Ti^{4+} des ions Fe^{3+} ayant les moments magnétiques dans la même direction que le moment résultant ; (2) calculés pour l'occupation suivant une répartition statistique des sites octaédriques par les ions Co^{2+} et Ti^{4+} ; (3) calculés pour l'occupation de tous les sites métalliques par les ions Co^{2+} et Ti^{4+} suivant une répartition statistique.

Tandis que pour $a = 1.0$ à aucune température on n'a une perméabilité $\mu_0 > 4$, on voit que pour $a = 1,2$, $1,4$ et $1,6$ on trouve des perméabilités élevées dans une région étroite de température ce qui signifie qu'on a alors un plan préférentiel d'aimantation. Des mesures préliminaires faites sur des échantillons à cristallites orientés montrent que c'est bien en effet le cas, dans la région au-dessous de la descente subite de μ_i on trouve un plan préférentiel, et au-dessus une direction préférentielle d'aimantation. L'échantillon $a = 1,0$ a une direction préférentielle à toutes températures. Le résultat des mesures de l'aimantation à saturation (*fig.* 4.2) montre qu'il y a une concordance satisfaisante avec les valeurs minima calculées pour le remplacement par les ions Co^{2+} et Ti^{4+} des ions Fe^{3+} ayant des moments magnétiques dans les mêmes directions que le moment résultant. On trouve que pour des substitutions Ni + Ti, Zn + Ti Mg + Ti, Co + Ge, Ni + Ge, Zn + Ge, Co + Sn, Co + Zr il y a aussi une grande diminution de l'énergie magnétocristalline, mais on n'obtient pas dans ce cas des matériaux à plan préférentiel d'aimantation.

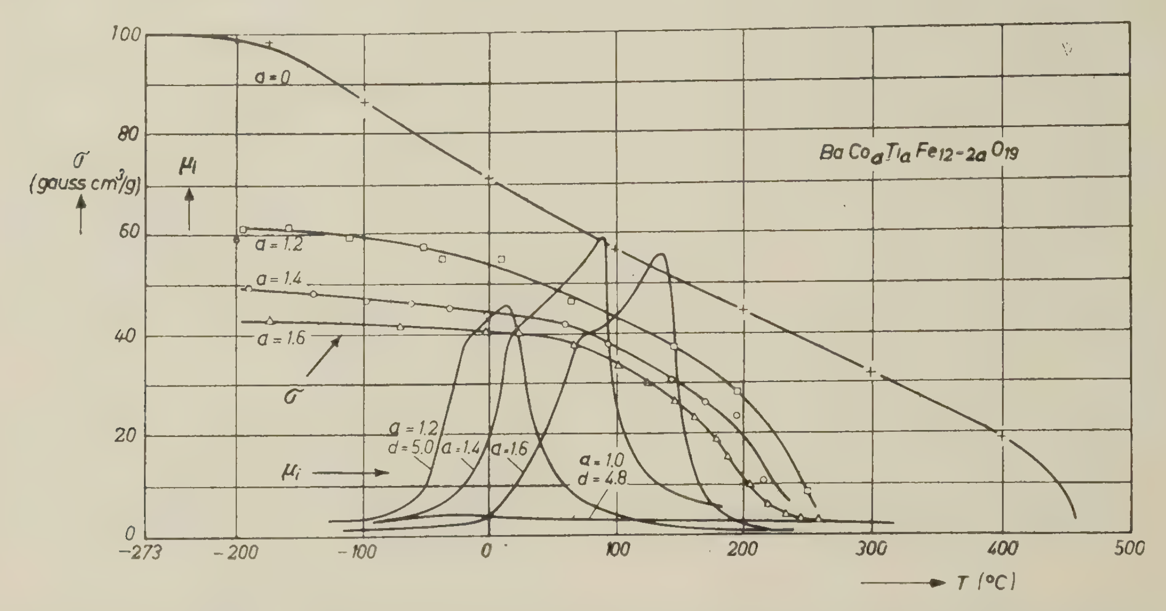


FIG. 4.2. — Aimantation à saturation ($H = 6\,600$ Oe), en gauss cm² g⁻¹ et perméabilité initiale μ_i ($f = 16\,000$ c/s) en fonction de la température pour les matériaux $BaCo_aTi_aFe_{12-2a}O_{19}$.

5. **Interaction dipolaire magnétique comme cause de l'énergie magnétocristalline,** par J. SMIT et A. J. W. DUYVESTEYN.

En principe il est possible que l'énergie magnétique dipole-dipole classique contribue à l'énergie magnéto-cristalline dans les cristaux hexagonaux. Ceci contribue à K_1 exclusivement, car les expressions pour l'énergie de dipoles respectivement parallèles et antiparallèles

$$W_{12} = \pm \mu_1 \mu_2 (1 - 3\cos^2\theta)/r_{12}^3 \qquad (5.1)$$

sont quadratiques par rapport au cosinus de l'angle θ entre la direction du spin et la ligne droite liant les dipoles.

Pour l'oxyde $BaFe_{12}O_{19}$ ayant la structure de la magnétoplombite (**M**) et pour la combinaison $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$, ayant une structure cristalline hexagonale dite **Y**, on a calculé l'énergie dipolaire.

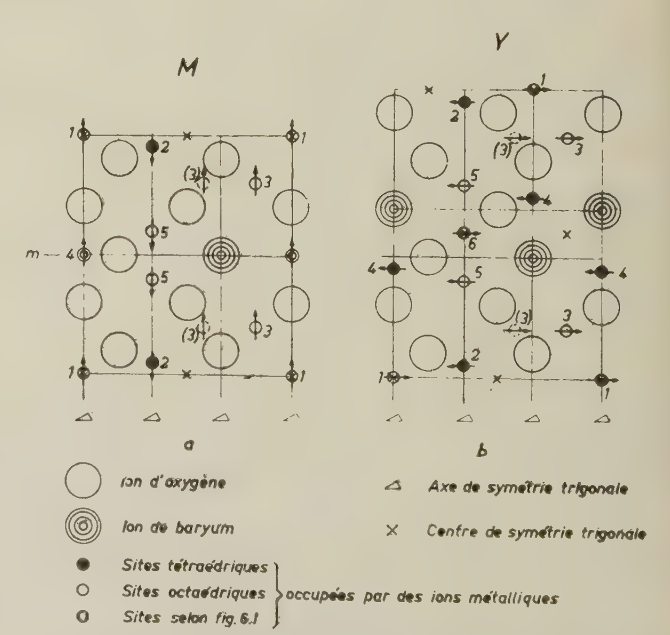


FIG. 5.1*a*. — Demi-maille élémentaire de la structure **M**.
b) Tiers de la maille élémentaire de la structure **Y**.

Les structures sont données aux figures 5.1*a* et 5.1*b*. Les calculs ont été effectués à l'aide d'une calculatrice 704 du laboratoire I. B. M. à Poughkeepsie (U. S. A.) (1). Bien qu'il existe des méthodes de calcul convergeant rapidement, en utilisant la calculatrice, il était plus facile de calculer à partir de 5.1. Pour le calcul on a tenu compte de tous les ions voisins dans un rayon inférieur à 20 *a*.

Les paramètres de réseau sont empruntés à Braun [11]. Les résultats, exprimés dans les coefficients k_{ij} de la série

$$K_1 = \sum_{i \leqslant j} k_{ij}\, n_i\, n_j \times 10^3 \text{ erg/cm}^3, \qquad (5.2)$$

sont reproduits au tableau II. Le nombre de magnétons de Bohr de l'ion au point i du réseau est représenté par n_i. La structure **M** contient cinq sortes de sites différents pour les ions métalliques tandis que la structure **Y** en a six. Les signes de tous les n_i sont positifs pour les configurations de spin dessinées. Les configurations des spins sont déduites par Gorter [12].

La valeur de K_1 calculée pour $BaFe_{12}O_{19}$ ($n_i = 5$) est $-1{,}5.10^6$ erg/cm³, correspondant à une valeur de k de $-61{,}7$ du tableau II. Cette valeur négative est due principalement à l'interaction dipolaire importante entre les ions 3 qui

TABLEAU II

Valeurs calculées k_{ij} de l'expression de l'énergie dipolaire (5.2) pour la structure **M** et la structure **Y**

M

1	2	3	4	5	
−13.3	57.7	64.9	10.0	−15.7	1
	−45.6	−20.7	−16.9	47.3	2
		−226.5	61.8	−10.4	3
			−13.3	33.1	4
				25.9	5

Y

1	2	3	4	5	6	
−10.4	49.1	40.1	−12.8	−9.7	5.7	1
	−37.1	3.2	21.7	31.8	−11.9	2
		−202.6	−75.4	3.5	32.2	3
			−17.1	−30.2	16.8	4
				−14.6	−44.3	5
					−10.4	6

sont situés dans le même plan de base. La structure **M** peut être considérée comme un empilement de couches de spinelle qui comprennent les ions 1, 2 et 3 et de couches contenant du Ba avec un empilement hexagonal d'oxygène et qui renferment les ions métalliques 4 et 5. Dans un réseau de spinelle pur l'énergie dipolaire négative entre les ions est annulée par les couches de spinelle adjacentes. Dans la couche contenant du Ba il y a encore une interaction dipolaire positive entre les ions 4-5 et 5-5, mais celle-ci n'est pas assez importante pour compenser la contribution négative des couches de spinelle.

La valeur expérimentale de l'anisotropie dans $BaFe_{12}O_{19}$ pour des basses températures est de $+4{,}4.10^6$ erg/cm³ environ, comme le montre le paragraphe 3, (figure 3.3) ainsi que les mesures de résonance ferromagnétique [18]. Les mesures de M. Jongenburger montrent que $K_2 = 0$, ou $0{,}01 K_1$ au maximum, comme il faut s'y attendre pour l'énergie magnétique dipole-dipole. Cependant cette interaction ne peut pas expliquer l'anisotropie observée et il doit exister un autre mécanisme qui explique la différence $+6.10^6$ erg/cm³. Un mécanisme probable sera décrit dans le paragraphe 6.

Les combinaisons avec la structure **Y** comprennent, en plus des ions Fe^{III}, des ions métalliques bivalents. Dans ce cas, l'énergie dipolaire dépendra encore du nombre de magnétons de Bohr de ces ions et de leur répartition sur les sites de réseau disponibles. Pour $Mn_2^{2+}Y$ l'énergie dipolaire est indépendante de la répartition et l'on trouve $K_1 = -6.8 \times 10^6$ erg/cm³, ce qui correspond à une valeur de k du tableau II de -272.4. Dans le cas extrême où des ions bivalents non magnétiques occupent les sites 3, ce qui diminue la contribution négative, il reste $K_1 = -4.0 \times 10^6$ erg/cm³. Bien que l'on n'ait pas encore effectué beaucoup de mesures précises d'anisotropie cristalline sur des combinaisons ayant la structure **Y** pour des basses températures, il est certain que toutes les combinaisons présentant la structure **Y** ont une valeur négative pour K_1 de l'ordre de quelque 10^6 erg/cm³. On peut donc admettre que l'énergie d'anisotropie prédominante provient de l'énergie dipolaire.

La structure **Y** est étroitement liée à la structure **M** et comprend également une couche de spinelle dans laquelle se trouvent les ions 1, 2 et 3. Dans ce cas, les couches de spinelle sont cependant séparées par deux couches contenant du Ba du même type que celles qu'on rencontre dans la structure **M**. Ces deux couches possèdent en commun un des ions 5 qui est à présent indiqué par 6 étant donné qu'il occupe une position cristallographique différente. La plus grande modification a lieu pour l'ion 4. Dans la structure **M** cet ion se situe dans le plan de base commun des deux tétraèdres égaux. Dans la structure **Y** l'ion oxygène du sommet d'un des tétraèdres est remplacé par l'ion Ba de façon que l'ion 4 se trouve repoussé au

(1) Nous sommes bien obligés à M. le Dr A. L. Samuel de ce laboratoire de mettre à notre disposition la machine à calculer pour ces problèmes.

centre du tétraèdre d'oxygène. De ce fait, l'interaction d'échange avec l'ion 3 devient plus forte et le spin de l'ion 4 tourne [12]. Il en résulte que celui de l'ion 6 tourne également. Ceci exerce une grande influence sur l'énergie dipolaire vu qu'une des interactions 4-5 et 5-6 est précisément négative là où elle était positive pour la structure **M**. La contribution négative importante des couches de spinelle reste maintenue et il en résulte une valeur négative de K_1 plus grande que pour la structure **M**. Le fait que les interactions 1-1, 2-2 et 3-3 sont plus faibles pour la structure **Y** que pour la structure **M** est dû principalement à ce que la concentration de ces ions est de 20 % plus faible pour la structure **Y** que pour la structure **M**.

6. **Origine de l'anisotropie cristalline de $BaFe_{12}O_{19}$**, par J. Smit.

Il reste à expliquer une contribution positive de l'ordre de $+6.10^6$ erg/cm³ pour la structure **M**. On examinera si l'interaction spin-orbite peut en être la cause. Cet effet ne se rencontrerait pas ou peu dans la structure **Y**. L'effet de l'interaction spin-orbite sur l'énergie magnétocristalline dépend beaucoup des champs cristallins, c'est-à-dire de l'entourage de l'ion métallique par les ions voisins. Dans la structure **Y** les ions métalliques ne se trouvent que dans les sites octaèdriques et tétraèdriques. Les mêmes sites se rencontrent dans la structure **M**. Le seul type de sites occupés par un

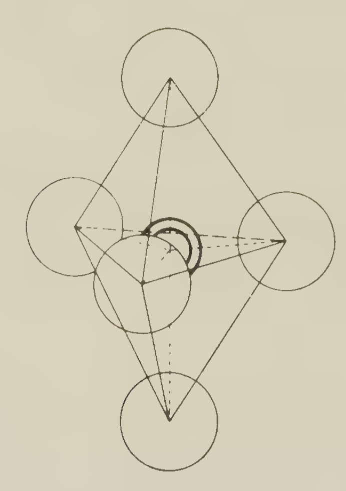


Fig. 6.1. — Configuration des ions d'oxygène autour de l'ion ferrique de la figure 5.1*a*.

ion métallique que l'on trouve dans la structure **M** et non dans la structure **Y** est le site de l'ion 4 dans la structure **M** (*fig.* 6.1).

La distance entre l'ion métallique 4 et les trois ions d'oxygène voisins est de 1,70 Å seulement, pour le paramètre d'oxygène idéal 1/2 a = 2,94 Å. Pour un rayon de 1,32 Å de l'ion O^{2-} le rayon du cercle inscrit est de 0,38 Å, à comparer au rayon ionique de 0,67 Å de l'ion Fe^{3+}. Indiscutablement la distance entre les trois ions oxygène voisins sera accrue comme pour les sites tétraèdriques dans le réseau du spinelle, mais cela aussi ne peut être qu'une conséquence du fort recouvrement des orbites des électrons de l'ion métallique et des ions d'oxygène. Ce recouvrement cause la superposition d'états excités qui sont essentiels pour l'efficacité de l'interaction spin-orbite comme l'état fondamental de l'ion Fe^{3+} est ^6s. Les états excités peuvent être du type ionique, par exemple $3d^4s$. Le champ cristallin possède une symétrie d'ordre 3 stricte autour de l'axe c. Les cinq fonctions d'onde d'électron isolé sont :

$$\varphi_{\pm 2} = (x + iy)^2 f(r)$$
$$\varphi_{\pm 1} = 2z (x + iy) f(r) \qquad (6.1.)$$
$$\varphi_0 = \sqrt{\frac{2}{3}} (r^2 - 3z^2) f(r).$$

La fonction d'onde $3d$ manquante ne peut être que la fonction non magnétique $\varphi \sim (r^2 - 3z^2)$ de telle façon que l'interaction spin-orbite n'ait pas d'effet. En outre il est possible que des états pour lesquels l'ion fer se trouve partiellement dans une configuration Fe^{2+} soient excités, ce qui veut dire qu'un des électrons des ions oxygène retourne à l'ion fer. On admet de tels états excités aussi pour expliquer l'interaction de super-échange. Le sixième électron se situe dans la demi-couche vide et a le choix entre les cinq orbites (6.1). Le recouvrement des orbites d'électrons des trois ions oxygène est maximum avec les obites représentés par $\varphi_{\pm 2}$ de l'ion fer. Pour cette raison, on considère seulement les états $\varphi_{\pm 2}$. Comme déjà dit précédemment le champ cristallin ne supprime pas la dégénérescence d'orbite de $\varphi_{\pm 2}$. Ceci peut toutefois se faire par une interaction spin-orbite

$$H_{s.o.} = \lambda \mathbf{L}.\mathbf{S}. \qquad (6.2)$$

Il en résulte que l'énergie de l'électron dans un des deux états exités est réduite par l'énergie d'interaction spin-orbite 4λ si le spin occupe la direction $\pm z$, ce qui veut dire qûe l'électron occupe soit l'orbite φ_{+2}, soit l'orbite φ_{-2}, selon le signe de λ. Pour la position perpendiculaire du spin dans le plan de base cette réduction d'énergie n'a pas lieu, en conséquence le spin se situe de préférence le long de l'axe c pour cet état exité. Plus généralement, on trouve au moyen du calcul de perturbation pour un angle θ quelconque entre la direction du spin et l'axe c, la partie de l'énergie dépendant du spin :

$$E_{s.o.} = -\varepsilon \left[\frac{(4\lambda \cos\theta)^2}{\Delta E} + \frac{(4\lambda \cos\theta)^4}{(\Delta E)^3}\right] + \ldots . \qquad (6.3)$$

où ε représente la superposition relative totale des états $\varphi_{\pm 2}$, et ΔE la différence d'énergie de l'état exité et de l'état fondamental. Pour l'ion Fe^{2+} on a $\lambda = -100$ cm⁻¹. L'énergie d'anisotropie néces-

saire par ion est de 8 cm^{-1}. Si nous supposons $\Delta E = 4\,000$ cm^{-1} il résulte $\varepsilon = 0{,}2$. Cette valeur est relativement élevée, mais non impossible si l'on considère la petitesse de la cavité. Dans l'exemple numérique donné on aurait $K_2 \simeq 0{,}01\,K_1$, ce qui est possible vue la précision de mesure.

7. Précipitation contrôlée dans les alliages ferromagnétiques, par J. D. Fast et J. J. De Jong.

La précipitation contrôlée ne permet pas seulement d'améliorer les qualités des alliages pour aimants permanents, mais aussi celles des alliages à propriétés magnétiques douces. Nous allons évoquer ce sujet en examinant deux exemples.

a) Alliages pour aimants permanents. — Les aimants permanents du type « Ticonal » (« Alnico ») sont basés sur une précipitation dans une solution solide contenant Fe, Ni, Co, Al, Cu et éventuellement Ti ou Nb. La composition, la forme, les dimensions et l'orientation des particules du précipité déterminent les propriétés des aimants et sont contrôlés par des traitements thermiques avec ou sans présence d'un champ magnétique (19).

On peut provoquer des valeurs $(BH)_{max}$ particulièrement élevées (entre 11 et 12 millions de gauss-oersteds) dans des monocristaux dont la composition est la suivante : 35 % Fe, 34 % Co, 15 % Ni, 7 % Al ,4 % Cu, 5 % Ti. On obtient ce résultat en les chauffant après homogénéisation pendant une très courte durée à une température de 800 °C dans un champ magnétique parallèle à une direction [100] du monocristal et ensuite à une température beaucoup plus basse pendant une durée plus longue sans application d'un champ magnétique [1]. Dans ces conditions, on obtient le précipité sous forme d'aiguilles très fines groupées selon un arrangement déterminé. La figure 7.1 montre la disposition dans un plan (100) qui, durant le chauffage à 800 °C, était perpendiculaire à la direction du champ magnétique extérieur. La figure 7.2 montre avec le même grossissement que la figure 7.1 la disposition dans un plan parallèle au champ magnétique extérieur [20]. La figure 6.3 contient la courbe de désaimantation et la courbe du produit (*BH*) du ticonal considéré, mesurées dans le sens longitudinal des aiguilles du précipité [1].

1 2

Fig. 7.1. — Photo au microscope électronique de « Ticonal » ayant un $(BH)_{max}$ d'une valeur de 11 millions de gauss-œrsteds. La photo montre l'arrangement régulier des aiguilles du précipité dans un plan perpendiculaire à leur direction longitudinale. La photo correspond à une surface de 0,85 × 1,85 μ du matériau.

Fig. 7.2. — Photo au microscope électronique du cristal de « Ticonal » dont il est question dans la légende de la fig. 7.1. L'arrangement régulier des aiguilles du précipité est montré dans un plan parallèle à leur direction longitudinale. La photo correspond à une surface de 0,85 × 1,85 μ.

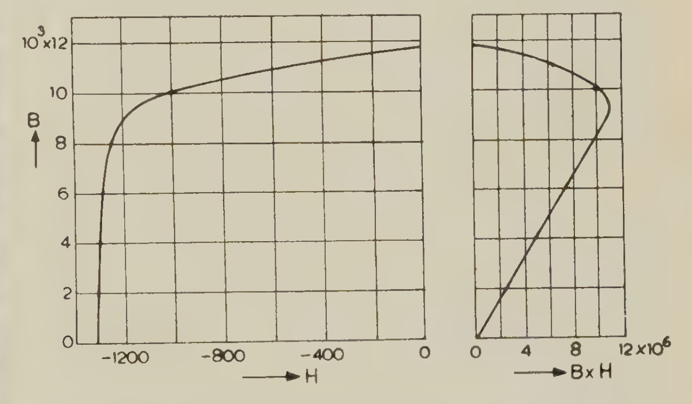


Fig. 7.3. — Courbe de désaimantation et courbe du produit (BH) du cristal dont on voit la structure dans les figures 7.1 et 7.2. B est exprimé en gauss et H en œrsteds.

b) Alliages a propriétés magnétiques douces. — Par laminage à froid et recristallisation, il est possible de produire à l'échelle industrielle de la tôle de fer au silicium polycristallin, à 3 % avec une texture (110) [001] [21]. Cette texture n'est pas encore présente après la recristallisation primaire à 600 °C, mais apparaît après la recristallisation secondaire au-dessus de 900 °C ; quelques cristaux primaires avec une orientation (110) [001] croissent alors au détriment des autres cristaux.

Dans du fer au silicium très pur, il s'est avéré impossible de provoquer la texture désirée [22].

Lors du chauffage à haute température, il n'apparaît dans ce matériau qu'une croissance normale des cristaux et non une croissance exagérée de quelques cristaux privilégiés. Il s'est avéré possible d'empêcher la croissance normale au moyen d'un précipité d'une composition spéciale. Si les particules du précipité répondent à certaines conditions de répartition (forme, dimensions, orientation et emplacement), elles empêchent la croissance des cristaux ayant une orientation (110) [001] beaucoup moins que celle des autres cristaux.

On a obtenu de très bons résultats avec un précipité de composition Si_3N_4 dont la quantité correspond à quelques centièmes pour cent (en poids) d'azote [22]. On peut influencer la répartition du précipité par des traitements thermiques. La



Fig. 7.4. — Photo au microscope électronique de fer au silicium contenant 3 % de silicium, dans lequel s'est formé un précipité de Si_3N_4 situé principalement le long des joints de grains. La photo correspond à une surface de 17 × 18,5 μ.

figure 7.4 montre du fer à 3 % de silicium où le Si_3N_4 se présente principalement le long des joints de grains. Pour obtenir de bonnes propriétés magnétiques, il est nécessaire d'éliminer l'azote du métal pendant le chauffage qui mène à la recristallisation secondaire. Ceci se fait en effectuant le chauffage dans une atmosphère d'hydrogène très pur.

On ne sait pas encore avec certitude quel précipité assure l'apparition d'une texture (110) [001] dans le fer au silicium industriel, mais tout porte à croire qu'un précipité de MnS remplit cette fonction.

RÉFÉRENCES

[1] Luteyn (A. I.) et de Vos (K. J.), *Philips Research Rep.*, 1956, **11**, 489.
[2] Néel (L.), *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[3] Shull (C. G.), Wollan (E. O.) et Koehler (W. C.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 912.
[4] Gorter (E. W.) et Schulkes (J. A.), *Phys. Rev.*, **90**, 487.
[5] Jonker (G. H.) et Van Santen (J. H.), *Physica*, 1950, **16**, 337.
[6] Anderson (P. W.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 350. Van Vleck (J. H.), *J. Physique Rad.*, 1952, **12**, 262.
[7] Kramers (H. A.), *Physica*, 1934, **1**, 182.
[8] Wijn (H. P. J.) et Van der Heide (H.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 98.
[9] Snoek (J. L.), *Physica*, 1948, **14**, 207.
[10] Jonker (G. H.), Wijn (H. P. J.) et Braun (P. B.), *Philips Tech. Rev.*, 1956, **18**, 145.
[11] Braun (P. B.), *Philips Research Rep.*, 1957, **6**, 491.
[12] Gorter (E. W.), *Proc. I. E. E.*, 1957, **104**, 255.
[13] Went (J. J.), Rathenau (G. W.), Gorter (E. W.) et Van Oosterhout (G. W.), *Philips Tech. Rev.*, 1952, **13**, 194.
[14] Stuyts (A. L.) et Wijn (H. P. J.), *Rev. Tech. Philips*, 1957-195 , **19**, 221-229.
[15] Sucksmith (W.) et Thompson (J. E.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **225**, 362.
[16] Stuyts (A. L.) (sous presse).
[17] Deschamps (A.) et Bertaut (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 3069.
[18] Smit (J.) et Beljers (H. G.), *Philips Research Rep.*, 1955, **10**, 113.
[19] Jonas (B.) et Meerkamp Van Embden (H. J.), *Rev. Tech. Philips*, 1941, **6**, 8-11.
[20] de Jong (J. J.), Smeets (J. M. G.) et Haanstra (H. B.), Conference on magnetism and magnetic materials, Washington, 18-21 Nov. 1957 (voir le numéro spécial du *Journal appl. Physics*, 1958, **29**, 297).
[21] Goss N. P.), *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1935, **23**, 511-513. Dunn (C. G.), *Trans. AIME*, 1944, **158**, 372-385.
[22] Fast (J. D.), *Philips Res. Rep.*, 1956, **11**, 490-491.

DISCUSSION

Mr. Wohlfarth. — Why is $K_2 = 0$ for **M** ? For cobalt and MnBi K_2 is after all quite large.

Mr. Smit. — According to a simple theory using spin-orbit interaction subsequent terms in the series expansion for the crystal anisotropy should differ by a factor $(\lambda/\Delta E)^2$, where ΔE is some energy separation of the excited state and the ground state. If one takes the average value of ΔE, this factor is of the order of 0.01. Any fluctuation in the ΔE, however, favours the higher terms with respect to the lower ones, which explains the fact that for instance K_2 can be comparable with K_1. These fluctuations can occur as a consequence of the band structure of the electrons as in metals, or may be due to disorder of ions which produce the crystalline fields. This presumably occurs in ferrites. In $BaFe_{12}O_{19}$, however, neither of these causes is present, and therefore K_2 should be much smaller than K_1.

Mr. Wohlfarth. — Have coercivity measurements been made for mixed (Co-Zn)$_2$**Z**, and for (Co + Ti) substituted **M** ?

Mr. Enz. — No coercivity measurements have been made for these compounds.

M. Guillaud. — Dans ces ferrites complexes, la fréquence de résonance est reculée de façon importante. N'obtenez-vous pas de bons facteurs de qualité pour des fréquences jusqu'à une centaine de MHz ?

M. Casimir. — Surtout les ferrites **Y** peuvent avoir des fréquences de résonance intense beaucoup plus élevées que les ferrites cubiques. En principe, il doit être possible d'avoir de ces composés avec un bon facteur de qualité à des fréquences assez élevées : jusqu'ici, nous n'avons pas encore obtenu une qualité qui soit aussi bonne qu'à basse fréquence, car toutes sortes d'effets secondaires peuvent donner des pertes.

Mr. Lock. — Does the single crystal Ticonal show stronger remanence than polycrystalline material ?

Mr. Casimir. — Yes it does.

$$(BH)_{max} = 11 \times 10^6 \ G^2$$

as compared with $(BH)_{max} = 5$ to 6×10^6 for normal Ticonal.

Mr. Wolf. — Are all the trivalent Fe ions in these structures really crystallographically equivalent, or even nearly so ? If they are not, one can explain abnormally large values of K_2/K_1 (even in the absence of Co) in terms of a „ one ion " crystal field effect. K_1 is then a linear sum of ionic contributions, which can be positive or negative, while K_2, which comes in only to second order, is essentially the sum of squares.

Mr. Smit. — The Fe ions in these compounds occur in 5 or 6 crystallographically different lattice sites.

Mr. Bozorth. — Is there any evidence that the square rods, shown in the electron micrographs of Alnico (Ticonal) grow into sheets when a greater volume of precipitated phase is present ?

Mr. Casimir. — We only know that if we have conditions other then what we believe to be optimal we get larger and less well defined structures.

Mr. Meiklejohn. — From what experiments do you know that the matrix in Ticonal is non-magnetic ?

Mr. Casimir. — We have no direct evidence, but a structure of magnetic rods in a non-magnetic matrix would lead to a simple explanation of the large coercive force.

Mr. Wohlfarth. — Is the remanence of Co$_2$**Y** at 77 °K proportional to cos θ_0 at that temperature ?

Mr. Enz. — For single crystals, magnetized in the direction of the c-axis, the magnetization curves are reversible and the remanence is

$$M_s \cos \theta_0.$$

OPTICAL ABSORPTIONS AND ROTATIONS IN THE FERRIMAGNETIC GARNETS

By J. F. DILLON, Jr.,
Bell Telephone Laboratories, Incorporated, Murray Hill, New Jersey, U. S. A.

Résumé. — Les propriétés optiques de plusieurs grenats ferrimagnétiques ont été observées. Il y a plusieurs maxima d'absorption au-dessous de la limite d'absorption qui se trouve à environ 5 200 Å. La lumière qui passe à travers le cristal subit une rotation non-réciproque de son plan de polarisation. La structure de la courbe représentant la rotation en fonction de l'énergie reflète celle de la courbe d'absorption. On observe un dichroïsme magnétique circulaire. Ces résultats nous permettent d'étudier les niveaux d'énergie électroniques dans ces matériaux magnétiques. Des propriétés comme la structure des domaines peuvent être facilement vues et étudiées par la lumière transmise.

Abstract. — The optical properties of several of the ferrimagnetic garnets have been measured. There are several maxima in the absorption below an absorption edge at about 5 200 Å. Light passing through the crystals undergoes a nonreciprocal rotation of its plane of polarization. The structure in the plot of rotation versus photon energy reflects that in the absorption curve. A magnetic circular dichroism is observed. These data allow us to study the electronic energy levels in these magnetic materials. The properties are such that domain structure can easily be seen and studied by transmitted light.

Introduction. — The properties of the recently discovered ferrimagnetic garnets [1], [2] (FMG) have been the subject of a very considerable study. The interest in these compounds has been greatly augmented by the availability of sound single crystals [3]. These have, for instance, become the preferred experimental material for fundamental studies of ferrimagnetic resonance. Recently the author has found that sections cut from these crystals are sensibly transparent to visible light. This transparency has been briefly reported elsewhere, [4], [5], and summaries have been given of the optical properties as well as the results of domain observations [6]. This paper will deal with the optical properties of several of the FMG.

Samples. — The crystals from which our samples were cut were grown by J. W. Nielsen from lead monoxide flux [3]. The actual specimens for the transmission measurements were made by grinding and polishing thin sections. The most suitable samples were those of about .0025 cm in thickness. A detailed description of the preparation procedures is given elsewhere [6].

Absorption. — The results reported in the present work are restricted to the visible spectrum. D. Wood [7] of these laboratories and Porter et al. [8] have measured the absorption of several of the FMG in the near infrared. Figure 1 shows the overall course of the absorption from the near infrared to the visible. Starting at a few hundred wave numbers the curves show vibrational absorptions up to about 1 200 cm^{-1}, then a long spectral interval in which the crystals are quite transparent. Just below the visible there is a peak in the absorption at about 11 000 cm^{-1}.

In figure 2 is plotted the absorption (as in the

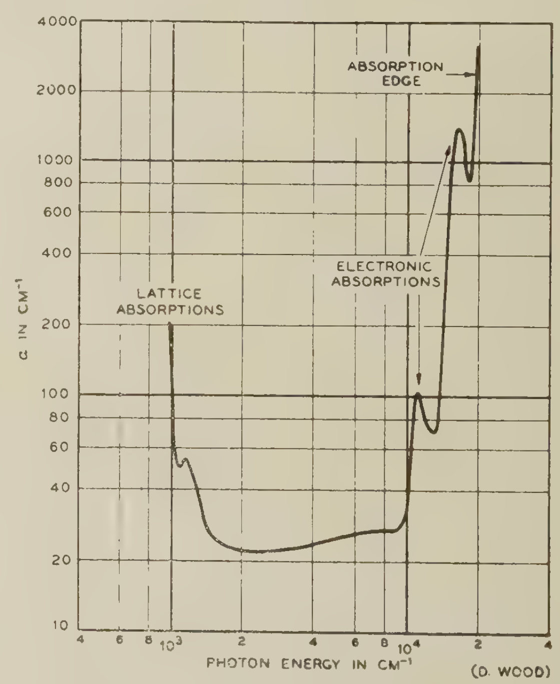


Fig. 1. — A plot of optical absorption versus wave number from the near infrared into the visible. This curve is a composite of data taken by D. Wood and the author. Below 1 000 cm^{-1} there are a number of high sharp peaks corresponding to the fundamental lattice vibrations.

Beer-Lambert law $I = I_0 \exp(-\alpha t)$, in cm^{-1}) against wave number in that part of the visible

spectrum in which measurements have so far been possible. This curve applies to yttrium iron garnet. At energies higher than about 19 000 wave numbers, no detectable light is transmitted through

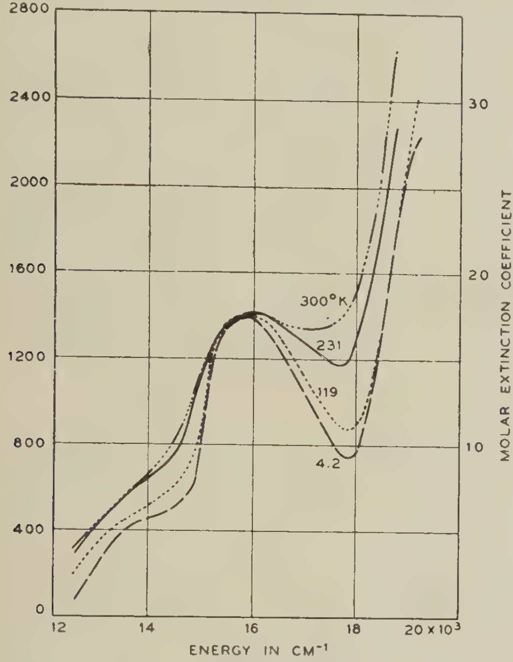


FIG. 2. — Plots of absorption against wave number in the visible portion of the spectrum. The absolute and relative vertical positions of the various curves are only approximate since with these very small samples it was found difficult to exactly normalize the curves.

specimens of the thicknesses used. The absorption was measured at several temperatures down to that of liquid helium. As the temperature is lowered the structure in the absorption becomes somewhat sharper. The peak at 16 000 cm^{-1} narrows by about a factor of two in going from 300 °K down to 4,2 °K. The low temperature curves seem to indicate more clearly an absorption peak at about 14 000 cm^{-1}. The values plotted for the absorption have not been corrected for reflection. The measurements were made with a single beam instrument in which the light transmitted through a small hole ($\sim 0.5 \times 1.2$ mm) was compared with the light transmitted through another small supposedly identical hole which was covered by the sample. Thus the exact vertical positions of the curves in figure 2 are not significant and they have in fact been slightly adjusted so the curves would not overlap.

The gadolinium iron garnet absorption curve has been measured also. Any of the curves in figure 4 may be taken as representative of it at room temperature. Note the similarity to figure 2. The overall shape of the absorption curve for erbium iron garnet is again the same, however there is one important difference in detail. Superimposed on this curve are a number of relatively sharp absorption lines, as are often seen in the absorption spectra of compounds containing certain of the rare earths. The most prominent group of lines lies near 6 525 Å. Lines near 5 206 Å have been seen. These results will be given in a later publication.

Rotation. — If plane polarized light is incident on the sample, it is observed to undergo a nonreciprocal rotation on transmission. For a given wavelength and sample thickness the amount of the rotation is proportional to the component of the magnetization along the optical path. In the case of yttrium iron garnet the rotation at two temperatures is given in figure 3. These differ

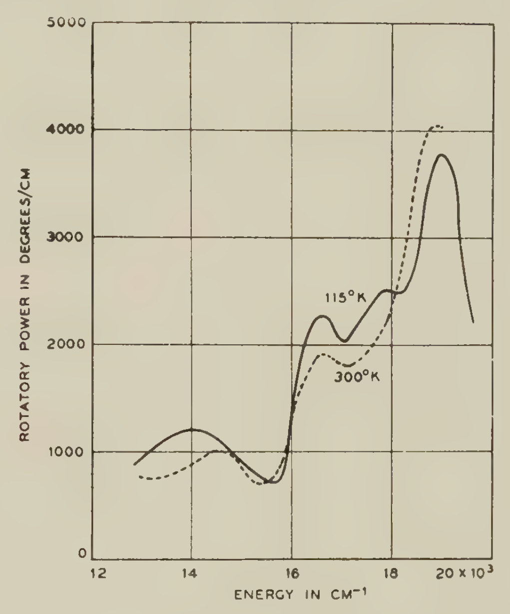


FIG. 3. — Specific rotation plotted against wave number in the visible portion of the spectrum. These curves apply to yttrium iron garnet. They were taken with a field of 2 500 Oe along the line of sight.

rather little in net rotation, though the lower temperature curve does show an extra inflection at about 17.500 cm^{-1} as compared with the 300 °K curve. At 300 °K the rotation in the gadolinium and erbium compounds is again essentially the same, except that in the erbium there are anomalies in the rotation corresponding to the sharp absorption lines mentioned above. In the case of the gadolinium compound, the rotation changes sign when the sample is cooled through the compensation point near 283 °K. The rotation is obviously tied to the component of one of the sublattice magnetizations along the line of sight, rather than of the net magnetization of the ferrimagnet.

Gadolinium iron garnet at the compensation point with no applied field is an antiferromagnet. Yet by examination of the sense of rotation of

light passing through it, we can directly determine the orientation of the iron sublattice magnetization. Comparing figures 2 and 3, the absorption maximum at about 16,000 cm^{-1} is clearly associated with the rotational anomaly at the same energy. Similarly, the general upward trend of the rotation is clearly connected with the absorption edge at say 19,000 cm^{-1}. If we were to subtract out this upward trend, it would be clear that the part of the rotation which is associated with the 16,000 cm^{-1} peak has opposite sign on opposite sides of the absorption.

This contrasts with the ordinary Faraday rotation associated with the inverse Zeeman effect. In that case the rotation has the same sign on both sides of the anomalous region, though it reverses its sign within that region. The variation of rotation with wavelength found here is similar to that observed in paramagnetic materials. However Clogston's treatment of the question indicates that the origin of the rotation in these ferrimagnets is fundamentally different from that now accepted for the paramagnetic rotation. Note that the rotations observed here are quite large, 2 000 °/cm is 5°/.0025 cm, a typical specimen thickness.

Circular dichroism. — In view of the large rotations observed, an obvious experiment was to

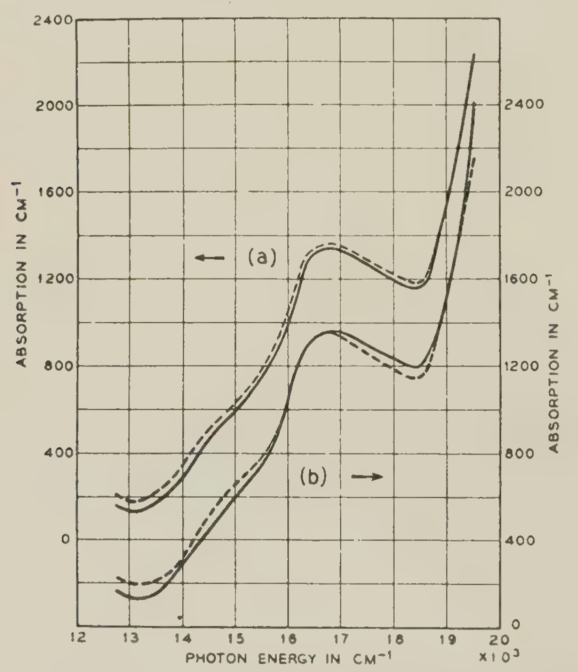


Fig. 4. — With the gadolinium iron garnet sample saturated along the line of sight absorption measurements were made for the two senses of circularly polarized light. Curves (*a*) were taken a few degrees above the compensation point, curves (*b*) a few degrees below.

measure the absorption separately for the two senses of circularly polarized light. When this was done the absorptions were found to be different. The solid and the dotted curves in figure 4*a* apply to the two senses of circularly polarized light. In both the case of the yttrium and the gadolinium iron garnets at 300 °K the curves are like figure 4*a*. This particular plot applies to the gadolinium case. When the sample was cooled through the compensation point the two curves cross as shown in figure 4*b*.

In view of the difficulty of obtaining a measure of the absolute absorption, further studies of this phenomenon might best be made with a double beam apparatus in which the transmission of right and left circularly polarized light could be compared directly.

Preliminary measurements indicate that the difference between the two absorptions disappears as the temperature is lowered. At 120 °K it was barely observable.

Conclusion. — It is desirable to identify the transitions which have been observed in the absorption spectrum of the ferrimagnetic garnets. The absorption data show strong maxima at 12,000 and 16,000 cm^{-1} and a weaker one at about 14,000 cm^{-1}. Low temperature rotation measurements suggest an anomaly at perhaps 17,500 cm^{-1}. The similarity of the absorption curves for the yttrium, gadolinium, and erbium garnets and the fact of rotational anomalies implies that the transitions with which we are concerned are between energy levels of the magnetic electrons of the Fe^{+++} ion. A number of authors have treated the effect of a cubic crystal field on the energy levels of the $3d^5$ configuration appropriate to Fe^{+++}. Perhaps the correlation diagram given by Tanabe and Sugano [9] is the most complete. Consideration of it leads to the following tentative identifications. The 12,000 and 16,000 cm^{-1} absorptions may be the parity and spin forbidden (for the free ion) transitions $3d^5\ {}^6S_{5/2} \rightarrow 3d^5\ {}^4T_1\ ({}^4G)$ and $3d^5\ {}^6S_{5/2} \rightarrow {}^4T_2\ ({}^4G)$ of the Fe^{+++} ions in octahedral sites. We do not expect the corresponding transitions for tetrahedrally coordinated ions to be depressed into the visible, though these might account for the 14,000 and 17,500 cm^{-1} anomalies. On the other hand the 14,000 cm^{-1} peak may well represent the transition $3d^5\ {}^6S \rightarrow 3d^5\ {}^2T_2\ ({}^2I)$. Though highly forbidden, this transition would borrow intensity by spin orbit coupling from the nearby transitions to the triplets arising from the ${}^4G$.

We have seen that the study of the optical properties of these transparent magnetic materials gives us access to information on their electronic energy levels. Clogston [10] discusses the strength of the absorptions and the origin of the ferrimagnetic rotation in an accompanying paper. As has been reported elsewhere, the absorption and rota-

tion properties of these crystals make possible the direct observation of magnetic domains. In all of the FMG, domains may be studied under a wide variety of field and temperature conditions. The only requirement is that we prepare samples sufficiently thin to transmit a reasonable amount of light. It has, for instance, been possible to obtain very striking moving pictures showing the effect of external fields on domain structures and of the effects on those structures of large changes in the spontaneous magnetization. The very fact of transparency enables us to examine for internal perfection many of the specimens on which we do other types of experiments, ferrimagnetic resonance for example. Finally, it seems that the same combination of rotation and absorption properties which allows us to see the domains, will allow us to observe changes of M_z in ferrimagnetic resonance experiments.

Acknowledgements. — The author wishes to thank C. J. Ballhausen, A. M. Clogston and A. D. Liehr for many helpful discussions. He is grateful to D. Wood for permission to quote his unpublished data.

REFERENCES

[1] Bertaut (F.) and Forrat F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **141**, 382.
[2] Geller (S.) and Gilleo (M. A.), *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 239.
[3] Nielsen (J. W.) and Dearborn (E. F.), Growth of Single Crystals of Magnetic. Garnets, *J. Phys. Chem. Sol.*, 1958, **5**, 202-207.
[4] Dillon (J. F., Jr.), *Bull. Amôr. Phys. Soc.*, 1957, **2**, 238.
[5] Dillon (J. F., Jr.), Optical Properties of Several Ferrimagnetic Garnets. *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 539-541.
[6] Dillon (J. F., Jr.), Observation of Domains in the Ferrimagnetic Garnets by Transmitted Light. *J. Appl. Physics*, Sept. 1958, **29**.
[7] Wood (D.), Private communication.
[8] Porter (C. S.), Spencer (E. G.) and LeCraw (R. C.), Transparent Ferromagnetic Light Modulator Using Yttrium Iron Garnet. *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, 495-496.
[9] Tanabe (Y.) and Sugano (S.), *J. Phys. Soc. Jap.*, 1954, **9**, 766-779.
[10] Clogston (A. M.) (Proceedings of this conference, *J. Physique Rad.*, 1959, **2**, 151.)

DISCUSSION

Mr. Porter. — The change of sense of rotation on cooling through the compensation point, as described for gadolinium iron garnet, is strong evidence for the relation of the rotation to a mechanism within one of the sublattices, perhaps in the way Clogston has described. However, it should be borne in mind that one encounters extremely high coercivity and an appreciable susceptibility in the neighborhood of the compensation point. The text does not indicate clearly that the applied field was sufficiently large to cause a reversal of magnetization within a small temperature change. What value of field was used ?

Mr. Dillon. — The magnetic field used in all the measurements of specific rotation, absorption, and circular dichroism was 2 500 Oe along the line of sight. Data were taken sufficiently away from the compensation point so that the magnetization was clearly reversed in that field.

Mr. Kornetzki. — Which was the direction of the magnetic field in your pictures ?

We have seen that the elementary domains are in the direction of the field in the point of remanence, if the magnetic field was in the direction of the plane.

Mr. Dillon. — The domain pictures shown were of domains in gadolinium iron garnet. In these particular photographs the applied fields were normal to the major surfaces, i.e. along the line of sight. Crystals which are dominated by surface strain have, at zero applied field, a structure consisting of domains normal to the surface. If the surface layers are removed, the magnetization will revert to any easy directions in the plane. We will show this in subsequent publications.

Mr. Bates. — How was the surface layers of the garnets, which must have been strained by grinding and polishing, removed ? I ask this question because the tubular patterns remind me of the Bitter figures which Craik has obtained by his electron microscope technique on cobalt crystals.

Mr. Dillon. — At the time this work was carried on we did not have techniques for removing the strained layers. However, the effect of the surface strain is to create an easy axis normal to the plane. This generally overrides the magnetocrystalline anisotropy. Thus we can saturate the crystal normal to the surface by applying a field larger than $4\pi M_s$.

ÉTUDE PARAMAGNÉTIQUE A HAUTE TEMPÉRATURE DES FERRITES GRENATS DE TERRES RARES

Par R. ALÉONARD et J. C. BARBIER,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France.

Résumé. — Étude paramagnétique des grenats de terres rares entre leur point de Curie et 1 500 °K. Suivant que l'ion terre rare est ou n'est pas magnétique, la courbe $(1/\chi, T)$ est du 3e ou du 2e degré. Les coefficients de champ moléculaire, qui caractérisent les interactions entre les ions magnétiques, sont déduits de ces courbes. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie des ferrites de L. Néel.

Abstract. — The paramagnetic susceptibility of rare earth garnets between their Curie point and 1 500 °K is measured. The curves $(1/\chi, T)$ are respectively of the third degree and of the second degree for magnetic and non-magnetic rare-earth ions. The molecular field coefficients, which characterize the interaction between the magnetic ions, are deduced from these curves. The experimental results are in good agreement with Néel's theory of ferrites.

Introduction. — Les ferrites de terres rares à structure grenat, de formule générale $5Fe_2O_3$, $3M_2O_3$, découverts par F. Bertaut et F. Forrat [1], sont maintenant bien connus. Leurs propriétés magnétiques au-dessous du point de Curie ont été étudiées par R. Pauthenet [2].

Nous avons mesuré les susceptibilités du grenat d'yttrium et de tous les grenats de terres rares qui ont pu être préparés (M = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu) dans un domaine de température s'étendant du point de Curie jusqu'à 1 500 °K environ. La théorie du ferrimagnétisme de L. Néel [3], [4] pour les substances à deux sous-réseaux magnétiques et son extension à trois sous-réseaux, permettent d'interpréter les propriétés paramagnétiques de ces ferrites.

Nos mesures ont été effectuées avec une balance de translation du type Foëx et Forrer mise au point par M. Fallot et P. Maroni. Les échantillons ont été préparés par Mme Pauthenet. Une légère discontinuité dans nos courbes, au voisinage de 950 °K, a été attribuée à la présence d'un léger excès de Fe_2O_3-α. A l'aide des données de R. Pauthenet [5] nous avons calculé les quantités en excès (de l'ordre de 0,5 % à 3 %) et nous avons effectué les corrections.

Rappel des principes d'interprétation du paramagnétisme des grenats. — Dans l'approximation du champ moléculaire local, développée par L. Néel [3], on suppose que l'action des voisins magnétiques sur un ion magnétique donné est équivalente à l'action d'un champ moléculaire. Ce champ est une fonction linéaire des moments magnétiques des voisins. Dans les grenats de terres rares où les ions magnétiques sont répartis sur trois sous-réseaux (Fe^{+++} sur a et d, M^{+++} sur c) on est ainsi amené à introduire six coefficients n_{ij} caractérisant les six types d'interactions Fe-Fe, Fe-M, M-M.

En écrivant les lois du paramagnétisme, on trouve alors que l'inverse de la susceptibilité paramagnétique varie en fonction de la température suivant une loi de la forme

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma T + m}{T^2 - \theta T + p} \quad (1)$$

C est lié à la constante de Curie. $1/\chi_0$, σ, θ, m et p sont des fonctions des six coefficients de champ moléculaire n_{aa}, n_{cc}, n_{dd}, n_{ac}, n_{cd} et n_{ad}.

Si l'ion M^{+++} a un moment nul

$$n_{cc} = n_{cd} = n_{ac} = 0$$

et (1) prend la forme :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \quad (2)$$

qui est la loi du paramagnétisme dans le cas de deux sous-réseaux.

Grenats d'Yttrium et de Lutetium. — Pour ces deux grenats l'ion M^{+++} a un moment magné-

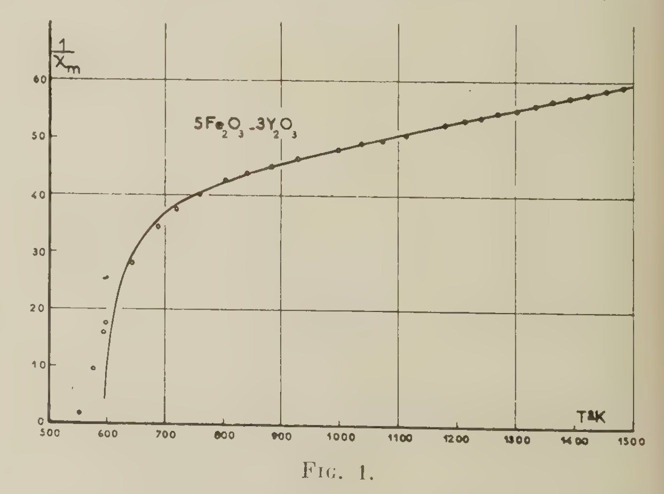


Fig. 1.

tique nul. On doit donc s'attendre à trouver pour $(1/\chi, T)$ une loi hyperbolique de la forme (2)

Nous avons déjà exposé les résultats relatifs au grenat d'yttrium [6]. Comme le montre la figure 1, les points expérimentaux se placent bien par rapport à l'hyperbole en trait plein, qui correspond aux valeurs suivantes

$$C = 50 \quad \sigma = 990 \quad 1/\chi_0 = 30{,}5 \quad \theta = 570\ {}^{\circ}\mathrm{C}$$

$$n_{aa} = -22{,}0 \quad n_{dd} = -13{,}2 \quad n_{ad} = 46{,}4.$$

Les mesures sur le grenat de lutétium confirment les résultats trouvés pour le grenat d'yttrium. La loi de variation de $1/\chi$ en fonction de T est encore du type hyperbolique (*fig.* 2). La courbe en trait plein correspond aux valeurs suivantes :

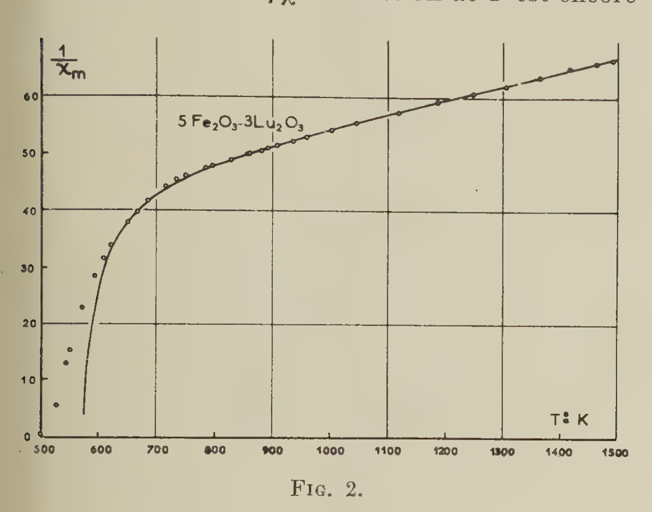


FIG. 2.

$$C = 44 \quad \sigma = 1\,080 \quad 1/\chi_0 = 34 \quad \theta = 550$$

$$n_{aa} = -27{,}4 \quad n_{dd} = -17{,}6 \quad n_{ad} = 48{,}5.$$

Les coefficients de champ moléculaire ainsi trouvés ont le même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le grenat d'yttrium. Pour interpréter les propriétés des grenats à trois sous-réseaux magnétiques on avait émis [2], [7] l'hypothèse de la constance des interactions Fe-Fe dans les différents grenats de terres rares. Nos résultats semblent justifier cette hypothèse.

L. Néel avait prévu qu'en raison des fluctuations thermiques du champ moléculaire, la théorie ne devait se vérifier qu'à partir de 60° à 100° au-dessus du point de Curie. C'est ce que confirment les résultats expérimentaux obtenus tant sur les ferrites d'yttrium et de lutétium que, comme nous le verrons, sur les grenats à trois sous-réseaux magnétiques. Nous remarquerons que les suceptibilités du grenat de lutétium sont de 10 % inférieures à celles du grenat d'yttrium, et qu'on obtient une constante de Curie expérimentale de 44 au lieu de 50. R. Pauthenet a trouvé pour le grenat de lutétium une saturation absolue de 8,34 μ_b au lieu de 9,44 μ_b pour le grenat d'yttrium.

Grenat de Gadolinium. — L'ion Gd^{+++} étant magnétique, six coefficients de champ moléculaire interviennent et la courbe ($1/\chi$, T) doit être du troisième degré. Comme nous l'avons déjà montré [7], on ne peut espérer tirer avec précision de la courbe expérimentale les six coefficients de champ moléculaire. Mais en admettant que les interactions Fe-Fe sont les mêmes que dans le grenat d'yttrium ou de lutétium, on peut alors calculer les trois autres coefficients.

Sur la figure 3 est représentée la courbe théorique correspondant aux valeurs suivantes :

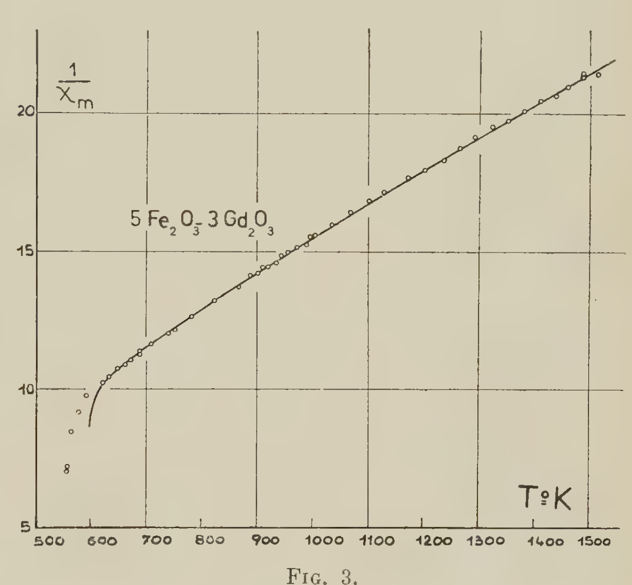


FIG. 3.

$$n_{aa} = -22, \quad n_{dd} = -13{,}2, \quad n_{ad} = 46{,}4,$$

$$n_{cc} = 0, \quad n_{ac} = -1{,}25, \quad n_{dc} = 2{,}18.$$

Les trois premiers coefficients sont ceux obtenus pour le grenat d'yttrium.

Les points expérimentaux se placent d'une manière satisfaisante par rapport à la courbe théorique. Ces résultats confirment ceux de R. Pauthenet [2] : les interactions M-M sont pratiquement négligeables et les interactions Fe-M sont beaucoup plus faibles que les interactions Fe-Fe.

Grenats de Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium et Ytterbium. — Sur les figures 4, 5 et 6 sont représentées les courbes expérimentales obtenues pour cette série de grenats. Elles ont l'allure générale de courbes du 3e degré prévue par la théorie.

Avec les mêmes hypothèses que pour le grenat de gadolinium on peut calculer les coefficients n_{ac}, n_{cc} et n_{cd}. Ces calculs ne sont pas encore achevés, mais on peut déjà confirmer la conclusion qualitative suivante : les interactions M-M sont pratiquement

négligeables et les interactions Fe-M sont petites par rapport aux interactions Fe-Fe.

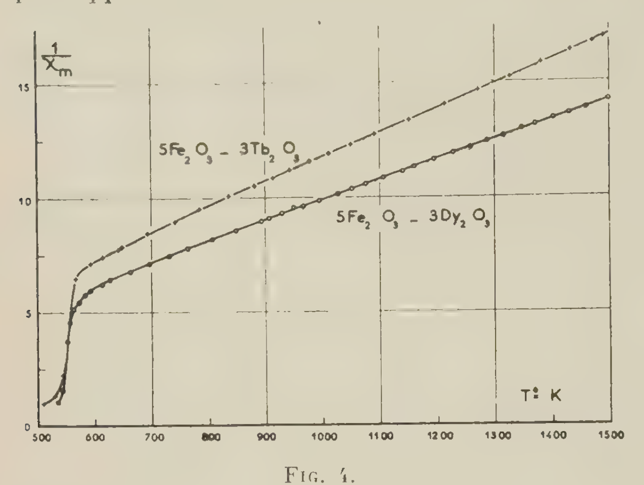


Fig. 4.

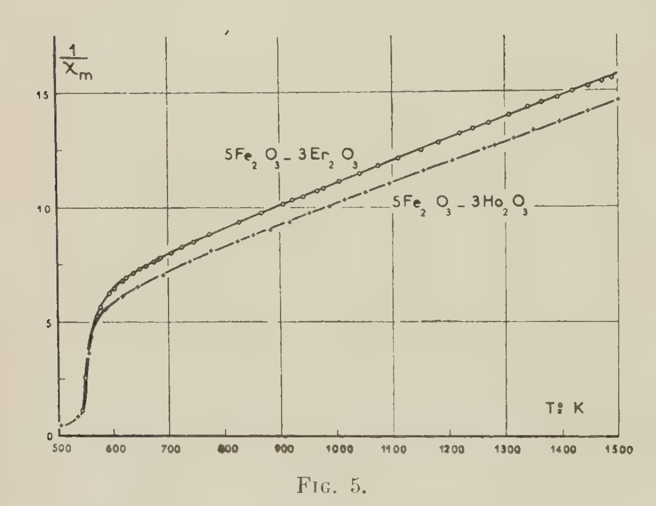


Fig. 5.

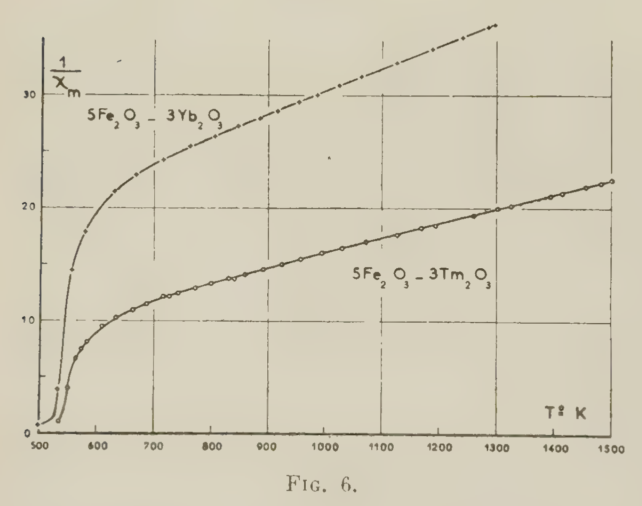


Fig. 6.

Conclusion. — Les résultats expérimentaux des mesures des susceptibilités paramagnétiques des grenats de terres rares, au-dessus du point de Curie sont en bon accord avec les prévisions théoriques de L. Néel. Elles fournissent des données intéressantes pour le calcul des coefficients caractéristiques des champs moléculaires locaux. Les résultats confirment ceux obtenus par R. Pauthenet par des mesures au-dessous du point de Curie.

Remarque. — Les susceptibilités et les coefficients calculés se rapportent à une molécule gramme $5Fe_2O_3$, $3M_2O_3$ de la substance mesurée. Les signes dont sont affectés les coefficients de champ moléculaire résultent des notations adoptées.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 382.
[2] *Thèse*, Grenoble, 1957.
[3] *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[4] *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 8.
[5] *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2172.
[6] *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2531.
[7] *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 831.

DISCUSSION

M. Herpin. — Comment peut-on expliquer la différence signalée entre les aimantations à saturation des grenats d'yttrium et de lutétium ?

M. Pauthenet. — Nous n'avons pas d'idées précises sur ce point. Peut être s'agit-il d'impuretés dans le grenat de lutétium, en très faible quantité, car elles ne sont pas décelées aux rayons X. Il serait peut-être intéressant d'étudier $5Fe_2O_3.3Lu_2O_3$ à la diffraction des neutrons, ainsi que cela a déjà été fait pour $5Fe_2O_3.3Y_2O_3$ (Herpin, Mériel, Bertaut, Forrat, *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 898-901) pour vérifier si la structure magnétique est exactement la même que celle observée sur le grenat d'yttrium.

M. Guiot-Guillain. — Vous signalez un léger excès de Fe_2O_3 dans les produits étudiés. Cet excès était-il décelable aux rayons X ? A ce sujet, je voudrais dire un mot des produits de composition globale $Fe_2O_3.M_2O_3$ (M = élément de terre rare), préparés au Laboratoire de Chimie Générale de Strasbourg, sur l'initiative du Pr Forestier. Ces produits, comme on sait, ont donné naissance aux études actuelles sur les grenats ferrimagnétiques. Pour certains d'entre eux, l'hypothèse a été avancée, à la suite des travaux de F. Bertaut et de R. Pauthenet, qu'ils contenaient, en plus du ferrite pérovskite $FeMO_3$, le grenat $Fe_5M_3O_{12}$, d'où un excès de M_2O_3 libre qui, dans certains cas, pouvait être très important, de l'ordre de 25 %. Un excès aussi important n'a cependant pas été décelé par les rayons X.

M. Néel. — Les résultats de l'analyse magnétique paraissent incontestables : il y a certainement mélange de pérovskite et de grenat. On ne voit notamment pas comment expliquer autrement le résultat des mesures magnétiques.

M. Smit. — Les constantes d'interactions magnétiques dans les ferrites sont toujours très grandes pour les ions identiques dans le même sous-réseau, dans le cas des ferrites à structure spinelle décrit par α et β. Cela est très difficile à comprendre, spécialement pour les ions aux sites tétraédriques, car les distances entre les ions sont très grandes. La même chose est vraie pour les interactions entre les ions du même sous-réseau dans les ferrites à structure grenat. Je voudrais faire remarquer que l'écart de la théorie du champ moléculaire due aux corrélations entre les moments des ions voisins tend toujours à rendre trop grandes les interactions dans un sous-réseau, quand on interprète les résultats expérimentaux selon la théorie du champ moléculaire. La température de Curie et la température de Curie asymptotique devraient être égales pour $\alpha = \beta = 0$. Les corrélations mentionnées plus haut n'influencent pas la température de Curie asymptotique, mais abaissent la température de Curie. Ce résultat interprété avec la théorie du champ moléculaire conduit à $|\alpha + \beta| > 0$. Une autre conséquence des corrélations est que la susceptibilité au-dessus de la température de Curie est trop grande. Selon la théorie du champ moléculaire, on conclurait $|\alpha| - |\beta| > 0$. On trouverait donc que les constantes d'interaction d'échange sont trop grandes dans un sous-réseau, spécialement dans le sous-réseau avec l'aimantation la plus petite. Ce fait est en accord avec les résultats expérimentaux des ferrites de structure spinelle et de structure grenat

M. Pauthenet. — Les coefficients de champ moléculaire α et β sont effectivement importants. Nous devons faire remarquer qu'il s'agit probablement principalement d'interactions de superéchange et non d'interactions directes (R. Pauthenet, *Thèse*, Grenoble, 1957).

M. Bertaut. — Si l'on utilise des notations vectorielles, tous les coefficients sont négatifs. Dans :

$$\mathbf{h}_a = \lambda\, n_{aa}\, \mathbf{J}_a + \mu\, n_{ad}\, \mathbf{J}_d$$

$$\mathbf{h}_d = \lambda\, n_{ad}\, \mathbf{J}_a + \mu\, n_{dd}\, \mathbf{J}_d$$

n_{aa}, n_{ad}, n_{dd} sont négatifs. $\lambda = 1/4$ et $\mu = 3/4$ sont des concentrations.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES FERRITES DU TYPE GRENAT SUBSTITUÉS PAR Al, Ga et Cr.

Par MM. GÉRARD VILLERS, RENÉ PAUTHENET et JEAN LORIERS,

Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Corps Solide, Bellevue, France.
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France.

Résumé. — On étudie l'influence des ions Al^{3+}, Ga^{3+} et Cr^{3+} substitués aux ions Fe^{3+} sur les propriétés magnétiques des grenats d'yttrium, de gadolinium, de dysprosium et d'erbium. Une interprétation des résultats obtenus est donnée.

Abstract. — The influence of substituting Al^{3+}, Ga^{3+} and Cr^{3+} ions for Fe^{3+} ions on the magnetic properties of yttrium, gadolinium, dysprosium and erbium garnets is studied. An interpretation of the results obtained is given.

I. **Introduction.** — R. Pauthenet [1] a décrit les propriétés magnétiques des ferrites grenats $5Fe_2O_3$, $3Yt_2O_3$ (Yt désignant soit l'yttrium, soit une terre yttrique). Dans ce présent travail nous étudierons l'influence, sur les propriétés magnétiques de ces grenats, d'ions trivalents Me^{3+} (Me désignant Al, Ga et Cr), substitués aux ions Fe^{3+}, de telle façon que la relation moléculaire (5-x) Fe_2O_3, xMe_2O_3, $3Yt_2O_3$ soit satisfaite. Nous envisagerons : 1° L'action de la substitution de ces ions aux ions Fe^{3+} dans le grenat d'yttrium qui n'a pas de point de compensation θ_c. 2° L'action de la substitution de ces ions aux ions Fe^{3+} dans des grenats de gadolinium, de dysprosium et d'erbium, qui présentent un point de compensation.

II. **Préparations et mesures magnétiques.** — Les oxydes de terres rares utilisés, dont la pureté est supérieure à 99,9 % (nous en verrons l'utilité par la suite), ont été séparés par les techniques d'échanges d'ions [2]. Nous avons préparé par coprécipitation à partir de solutions-mères titrées, des séries de mélanges d'hydroxydes, dont les valeurs de x sont comprises en général entre 0 et 1. Après calcination à 700 °C, les oxydes obtenus sont comprimés à la forme convenable pour les mesures, puis traités dans l'air à 1 350 °C pendant 4 heures. Le frittage est suivi d'un refroidissement d'une quinzaine d'heures dans le four.

Les aimantations spontanées σ_s exprimées en magnétons de Bohr (μ_B) et rapportées à une molécule-gramme, ont été mesurées dans l'intervalle de température compris entre 2,2 et 300 °K et dans les champs magnétiques allant jusqu'à 20 000 Oe. L'aimantation σ_0 au zéro absolu, a été déterminée en extrapolant les courbes σ_s, T.

III. **Substitution des ions ferriques dans un grenat ne comportant pas de point de compensation.** — a) RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Notre étude a porté sur la série de composés (5-x)Fe_2O_3, xMe_2O_3, $3Y_2O_3$ [3]. Il importe, comme nous l'avons signalé, que l'oxyde d'yttrium soit d'un haut degré de pureté, car de faibles quantités d'autres oxydes de terres rares peuvent modifier de façon sensible l'aimantation spontanée. Cette action des impuretés est mise en évidence par les courbes de la

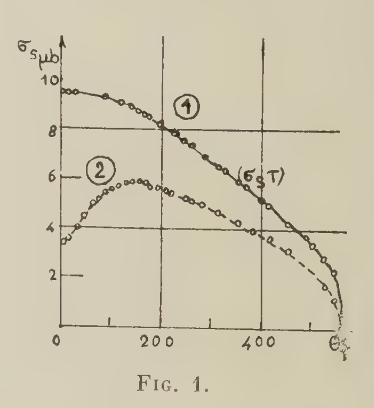


FIG. 1.

figure 1. La courbe 1 traduit les valeurs de σ_s en fonction de T, pour un grenat dont la teneur en impuretés est inférieure à 0,5 % alors que la courbe 2, sur laquelle aucune conclusion ne peut être tirée, se rapporte à un grenat contenant principalement comme éléments étrangers du gadolinium et du dysprosium.

Sur les figures 2 et 3 sont représentées les variations de σ_0 en μ_B en fonction de la teneur moléculaire x en Me_2O_3. Pour des ions tels que Al^{3+} et Ga^{3+}, les aimantations spontanées décroissent rapidement et régulièrement. Par contre, le remplacement des ions Fe^{3+} par des ions Cr^{3+}, conduit d'abord à une augmentation du moment à saturation, puis, quand x est $\simeq$ 0,5 la valeur de σ_0

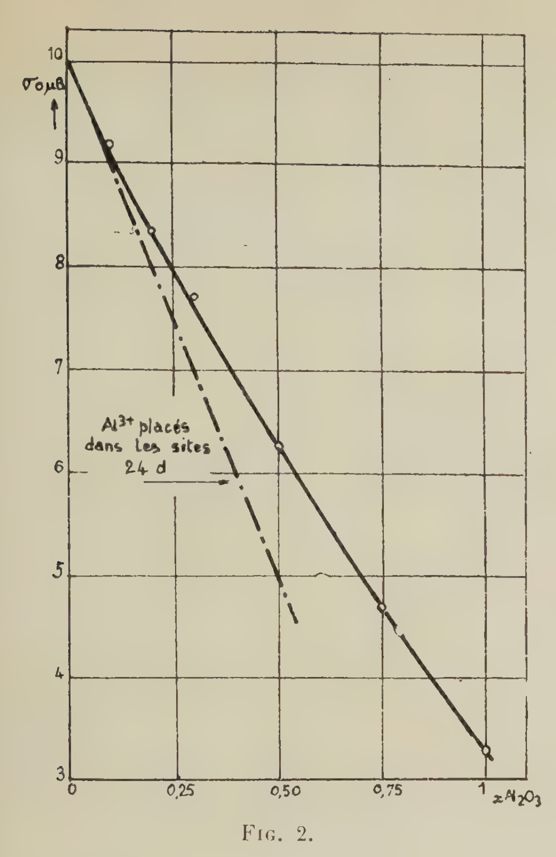


Fig. 2.

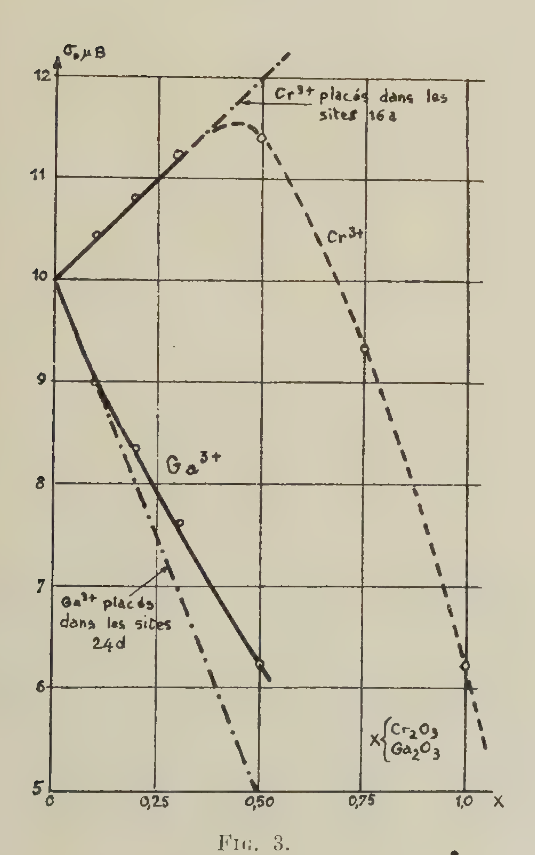


Fig. 3.

passe par un maximum et décroît ensuite régulièrement.

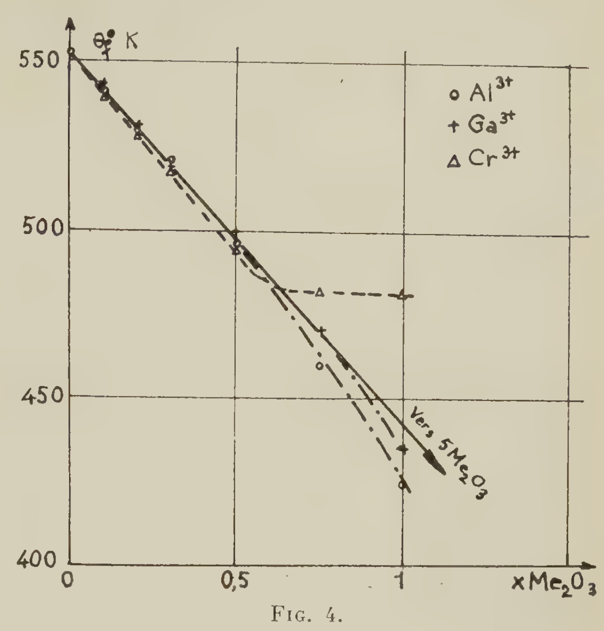


Fig. 4.

La figure 4 traduit la variation des points de Curie θ_f en fonction de x. Lorsque les concentrations sont relativement faibles, les points de Curie s'éloignent peu d'une droite qui couperait l'axe des abscisses à $x = 5$. Pour des titres en Cr_2O_3 supérieurs à environ 0,5, les points de Curie restent constants.

b) Interprétation des résultats. — Pour interpréter les aimantations spontanées des composés $5Fe_2O_3,3Yt_2O_3$, Néel [4], en se basant sur les données cristallographiques de Bertaut et Forrat [5], a proposé le modèle qui suit. Dans la maille du grenat, les ions métalliques se partagent entre trois sous-réseaux A, D et C. Dans une molécule, les sous-réseaux A, D, C comprennent 4 cavités octaédriques 16*a*, 6 cavités tétraédriques 24*d* et 6 cavités 24*c* occupées respectivement par 4 ions Fe^{3+}, 6 ions Fe^{3+} et 6 ions Yt^{3+}. Sous l'influence de fortes interactions négatives entre les deux premiers sous-réseaux, les ions Fe^{3+} placés sur les sites octaédriques, s'orientent antiparallèlement aux ions Fe^{3+} placés sur les sites tétraédriques. Ce comportement, tout à fait analogue à celui rencontré dans les spinelles, a été confirmé par la diffraction neutronique [6]. La résultante de l'ensemble ferrimagnétique, constitué par les ions ferriques, oriente alors en sens inverse à elle les ions Yt^{3+} du sous-réseau C. Si nous désignons par $4J_a$, $6J_c$ et $6J_d$ les aimantations des ions contenus dans chacun des trois sous-réseaux l'aimantation à saturation d'une molécule, au zéro absolu, sera donnée par la relation :

$$\sigma_0 = |6J_c - (6J_d - 4J_a)|. \quad (1)$$

L'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer la diminution de moment magnétique observée, lorsque les ions Fe^{3+} sont remplacés par Al^{3+} et Ga^{3+}, consiste à placer les ions non magnétiques sur les sites tétraédriques $24d$; on est alors conduit à une aimantation résultante :

$$\sigma_0 = (6\text{-}2x)\ J_d - 4J_a,$$

expression qui, en attribuant 5 magnétons de Bohr à Fe^{3+} et un moment nul à Y^{3+} devient :

$$\sigma_0 = 10\ (1\text{-}x)\ \mu_B,$$

et dont la variation, en fonction de x, est représentée sur les figures 2 et 3 (droites en traits mixtes). On constate que pour les faibles valeurs de x, les résultats expérimentaux peuvent s'interpréter suivant ce mécanisme. Lorsque la concentration en Al^{3+} et Ga^{3+} augmente, la courbe expérimentale s'écarte nettement de la droite théorique, ce qui peut se justifier en admettant d'une part, que ces ions se placent à la fois sur les sites d et a, d'autre part, que les interactions entre ions magnétiques se modifient.

La courbe de la figure 3, relative à la substitution des ions Fe^{3+} par des ions Cr^{3+}, montre au contraire que l'aimantation croît linéairement en fonction de x jusqu'à une concentration en Cr_2O_3 voisine de 0,4. L'augmentation de σ_0 peut se justifier en admettant que Cr^{3+} occupe les positions $16a$. En effet, si l'on applique, en tenant compte de cette hypothèse la relation (1), le moment magnétique à saturation s'écrit :

$$\sigma_0 = 6J_d - [(4 - 2x)\ J_a + 2xJ'_a],$$

J'_a désignant le moment magnétique de l'ion Cr^{3+} ; d'où, en donnant à J'_a la valeur 3 μ_B :

$$\sigma_0 = (10 + 4x) \qquad (2)$$

on constate, sur la figure 3, que la partie initiale de la courbe expérimentale se confond bien avec la droite traduisant l'équation (2). Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par Gilleo et Geller [7].

Une étude aux rayons X a mis en évidence au delà de $x \simeq 0{,}4\ Cr_2O_3$, la présence d'une nouvelle phase qui explique d'une part, la chute rapide du moment à saturation, d'autre part, la constance des points de Curie.

IV. Substitution des ions ferriques dans un grenat avec point de compensation. — L'étude a porté sur des grenats purs et substitués de gadolinium, dysprosium et erbium.

a) Résultats expérimentaux. — La variation de l'aimantation de ces grenats en fonction du champ et à une température donnée, peut être représentée par une droite de la forme

$$\sigma = \sigma_s + \chi H_i,$$

la susceptibilité paramagnétique étant due principalement aux ions terres rares. Les figures 5, 6, 7

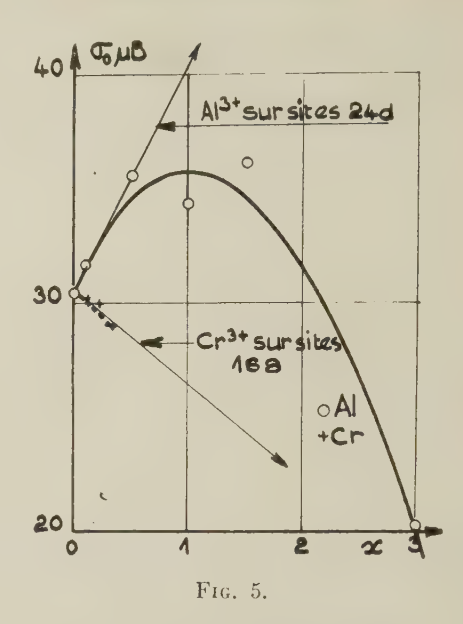


Fig. 5.

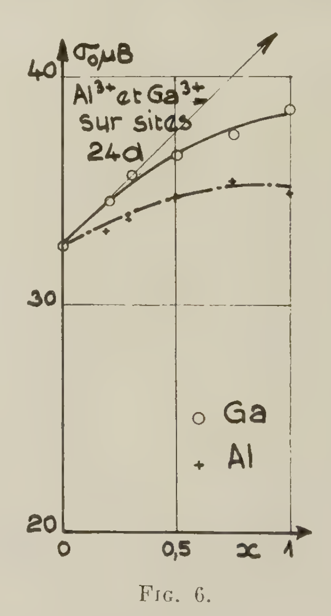


Fig. 6.

représentent, en fonction de x, les variations de l'aimantation σ_0 en μ_B. Ces courbes montrent :

1° Que la substitution des ions ferriques par Al^{3+} et Ga^{3+} a pour effet d'augmenter l'aimantation à saturation, jusqu'à environ $x = 1$ et qu'au delà de cette concentration, σ_0 décroît, en particulier pour le grenat de gadolinium [8].

2° Que, par contre, le remplacement des ions Fe^{3+} par des ions Cr^{3+} diminue la saturation absolue.

L'incertitude des extrapolations vers 0 °K, due à la forte anisotropie magnétique des grenats de dysprosium aux basses températures, n'a pas permis de donner les variations de (σ_0, x) relatives à ces matériaux.

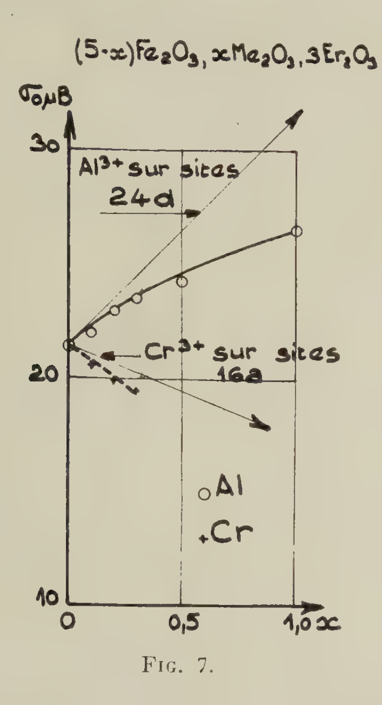


Fig. 7.

Les courbes (σ_s, T) de ces grenats substitués mettent en évidence, comme dans les grenats simples, une température de compensation θ_c. L'existence de θ_c est vérifiée pour les grenats substitués par Cr_2O_3 et pour ceux dont les teneurs x en Al_2O_3 et Ga_2O_3 sont inférieures à $\simeq 0{,}7$; au delà de cette valeur on ne constate plus de point de compensation.

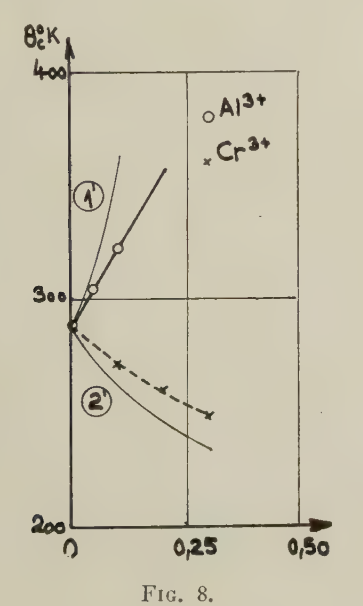


Fig. 8.

Les courbes des figures 8, 9, 10 représentent les variations de θ_c en fonction de x. On en tire la conclusion que les points de compensation et les

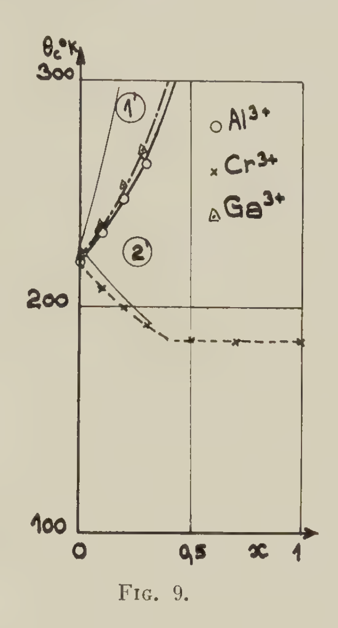


Fig. 9.

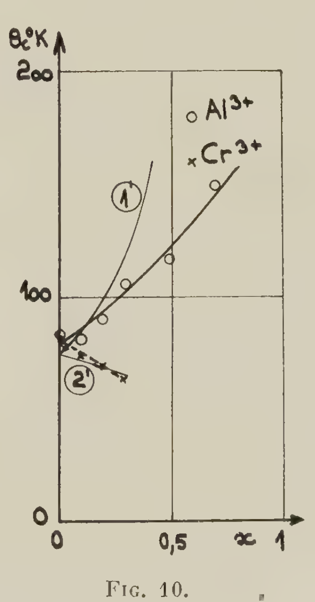


Fig. 10.

teneurs en Al_2O_3 et Ga_2O_3 varient dans le même sens, alors que cette variation est en sens inverse pour Cr_2O_3. Au delà de $x \simeq 0{,}4$ les points de compensation restent constants dans le cas de la substitution par Cr_2O_3.

Les figures 11, 12, 13 traduisent les variations des points de Curie en fonction de x. On constate pour les grenats substitués par Al^{3+}, Ga^{3+} et Cr^{3+}, une décroissance de θ_f, mais pour des valeurs de x supérieures à environ 0,4 en Cr_2O_3 les points de Curie restent fixes.

b) Interprétation des résultats. — Les résultats expérimentaux s'interprètent en utilisant les mêmes hypothèses que celles qui ont été retenues pour justifier les propriétés du grenat d'yttrium substitué.

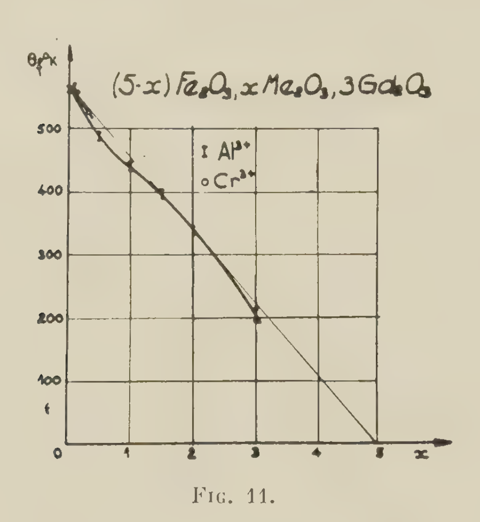


Fig. 11.

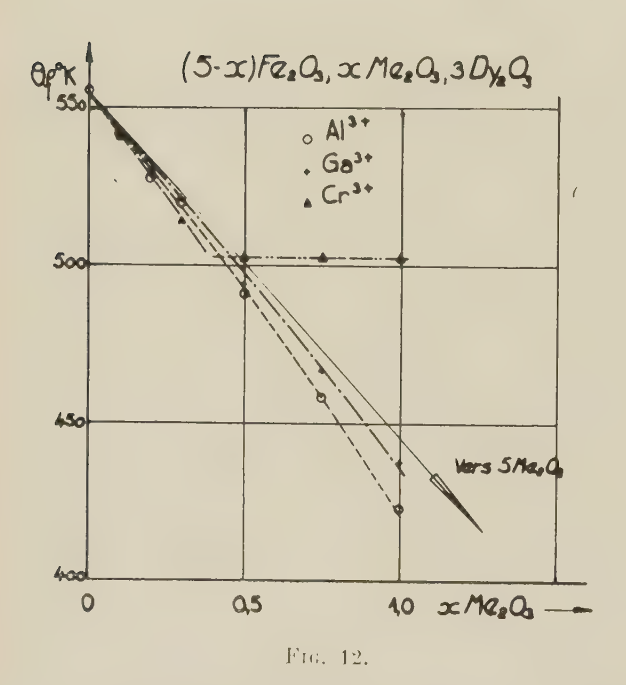


Fig. 12.

En effet, pour les faibles concentrations, les courbes (σ_0, x) sont confondues avec les droites calculées, en admettant que les ions Al^{3+} et Ga^{3+} occupent les sites 24*d* et les ions Cr^{3+} les sites 16*a*. Le grenat de dysprosium substitué (*fig.* 6) fait exception ; on constate en effet, que la tangente à la courbe expérimentale n'est pas la droite calculée. On peut expliquer cette divergence en supposant que les ions Al^{3+} se distribuent à la fois sur les sites 24*d* et 16*a*. La tangente pour $x = 0$ étant positive, implique cependant une préférence des ions Al^{3+} pour les sites 24*d*.

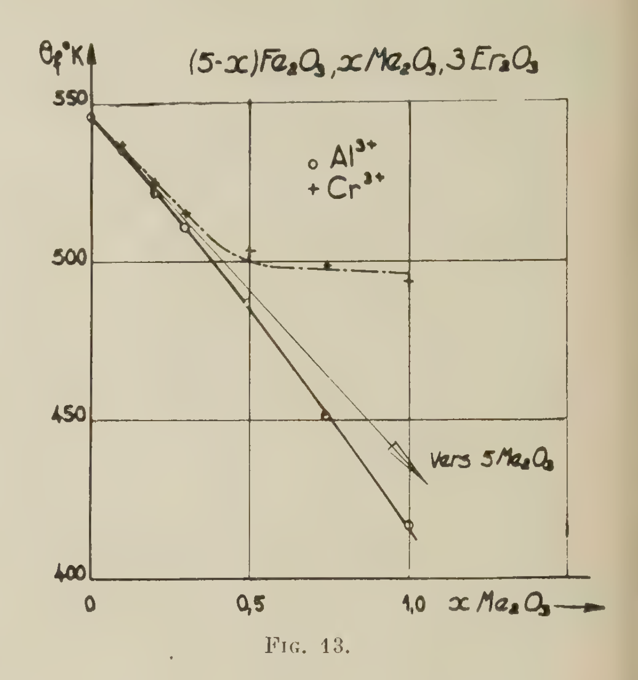


Fig. 13.

Ces conclusions sont appuyées par les résultats obtenus par Bertaut et Forrat [9] qui ont observé, à partir de mesures d'intensité de raies sur le ferrite de gadolinium substitué par Al^{3+}, que ces ions se plaçaient sur les sites 24*d*.

On peut donner une interprétation de la variation des points de compensation en admettant d'une part, que pour les faibles valeurs de x, l'aimentation des ions Fe^{3+} des sous-réseaux varie proportionnellement à leur nombre, d'autre part, que la variation thermique d'un ion Cr^{3+} est semblable à celle d'un ion Fe^{3+}. Ces hypothèses permettent de déduire des courbes d'aimantation spontanée de chacun des sous-réseaux que (θ_c, x) doit croître suivant la courbe 1′ dans le cas de la substitution par les ions Al^{3+} et Ga^{3+} et décroitre suivant 2′ dans le cas de la substitution par les ions Cr^{3+}. Les résultats expérimentaux confirment ces hypothèses. Toutefois, pour les grenats non substitués de dysprosium et d'erbium (*fig.* 9 et 10), les points de compensation calculés et expérimentaux ne se confondent pas ; cet écart peut être dû soit à une saturation incomplète des sous-réseaux soit aux incertitudes sur les valeurs des coefficients de champ moléculaire.

La stabilité des points de compensation des grenats de dysprosium substitués par Cr^{3+} au delà de $x \simeq 0,4$ et la constance de leurs points de Curie à partir de cette concentration, confirment bien la présence d'une nouvelle phase.

V. **Conclusion.** — Cette étude montre que les ions Al^{3+} et Ga^{3+} entrent en solution solide dans les grenats et que ces ions se partagent inégalement sur les sites $24d$ et $16a$ tout en préférant initialement les sites $24d$. Les ions Cr^{3+} forment avec les grenats ci-dessus des solutions solides jusqu'à des valeurs de x inférieures sensiblement à 0,4 et se placent uniquement sur les sites octaédriques. Elle a permis avec des hypothèses d'expliquer les propriétés observées et elle apporte une nouvelle justification au modèle magnétique que Néel avait proposé pour interpréter les propriétés des ferrites à structure grenat.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pauthenet (R.), *Thèse*, Grenoble, janvier 1957.
[2] Loriers (J.), *C. R. Acad. Sc.*, Fr. 1955, **240**, 1537.
[3] Villers (G.) et Loriers (J.), *C. R. Acad. Sc.*, Fr., 1957, **245**, 2033.
[4] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, Fr., 1954, **239**, 8.
[5] Bertaut (F.) et Forrat (F.), *C. R. Acad. Sc.*, Fr., 1956, **242**, 382.
[6] Bertaut (F.), Forrat (F.), Herpin (A.) et Mériel (P.), *C. R. Acad. Sc.*, Fr., 1956, **243**, 892.
[7] Gilleo (M. A.) et Geller (S.), *J. Appl. Physics*, 1958, **29**, n° 3, 380-381.
[8] Pauthenet (R.), Congrès National du Magnétisme, Strasbourg, 1957.
[9] Bertaut (F.) et Forrat (F.), *C. R. Acad. Sc.*, Fr., 1956, **243**, 1219.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR LE BLOCAGE DU MOMENT MAGNÉTIQUE DE L'ION TERRE RARE DANS LES GRENATS

Par R. PAUTHENET,
Université de Grenoble, France.

Résumé. — On indique comment a été posée l'hypothèse d'un blocage du moment magnétique de l'ion terre rare dans les ferrites grenats aux basses températures. Au moyen de nos résultats expérimentaux obtenus sur les gallates et les ferrites, on montre, par comparaison avec le comportement de l'ion Gd^{3+}, l'importance de cet effet sur les ions Dy^{3+}, Er^{3+} et Yb^{3+} et sa dépendance avec la température et le champ magnétique. D'autre part, notre étude sur l'ion Gd^{3+} apporte une preuve importante de la validité de la méthode du champ moléculaire appliquée aux ferrites.

Abstract. — One is led to assume that the orbital magnetic moment of the rare earth ions in ferrimagnetic garnets is quenched at low temperature. By comparing our experimental results on gallates and ferrites with the behaviour of the Gd^{3+} ion, we show the importance of this effect for Dy^{3+}, Er^{3+} and Yb^{3+}, and its dependence on the temperature and the magnetic field. In addition, our results on Gd^{3+} give a further proof of the validity of the molecular field model for ferrites.

Dans une étude antérieure [1], nous avons montré que l'on pouvait interpréter de façon satisfaisante les propriétés magnétiques des ferrites grenats, de formule $5Fe_2O_3$-$3M_2O_3$ — M désigne l'ion yttrium ou un ion de la deuxième séquence de la série des terres rares — en appliquant la méthode du champ moléculaire au modèle ferrimagnétique suivant : entre les ions Fe^{3+}, situés sur les sites octaédriques $16a$ et tétraédriques $24d$ [2], existent de fortes interactions négatives qui orientent antiparallèlement leurs moments magnétiques respectifs et définissent les points de Curie θ_f des diffé-

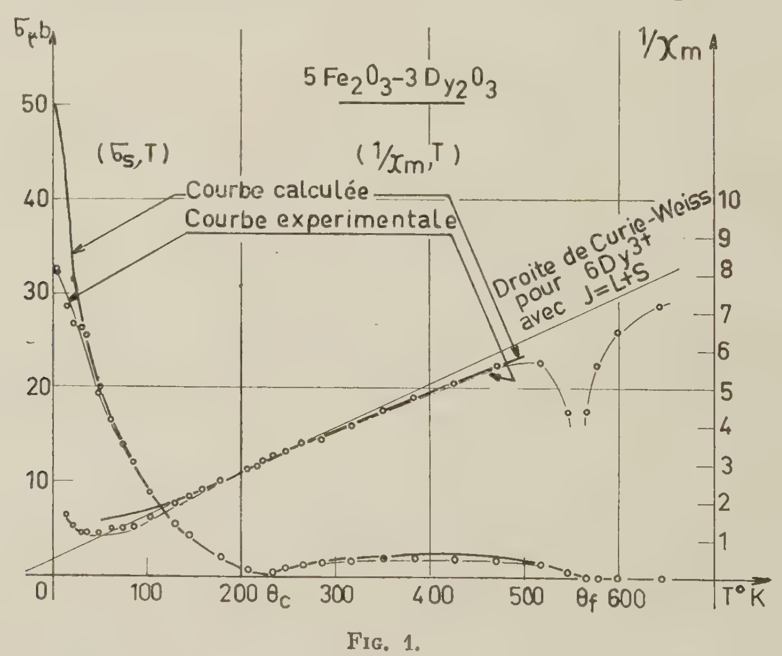


Fig. 1.

rents ferrites ; les ions M des sites $24c$ s'aimantent principalement sous l'influence du champ moléculaire produit par l'aimantation résultante des ions Fe^{3+} dans une direction antiparallèle à celle-ci. Ce modèle a été vérifié ultérieurement par les expériences de diffraction des neutrons dans le cas de $5Fe_2O_3.3Y_2O_3$ [3]. A titre d'exemple, considérons le ferrite $5Fe_2O_3.3Dy_2O_3$; l'aimantation mesurée σ résulte de la superposition d'un terme ferromagnétique d'aimantation spontanée σ_s et d'un terme paramagnétique de susceptibilité χ. A des températures supérieures à 150 °K, la pente de la courbe $(1/\chi_m, T)$ (*fig.* 1) — χ_m désigne la susceptibilité moléculaire — est du même ordre de grandeur que

celle de la droite de Curie-Weiss calculée pour les six ions Dy^{3+} avec $L = 5$, $S = 5/2$. Ce résultat montre qu'au cours de nos expériences sur le ferrite grenat, dans la zone de température définie ci-dessus, l'ion Dy^{3+} est dans l'état $J = 15/2$, qui correspond à un moment à saturation absolue de 10 μ_B (magnéton de Bohr). La courbe (σ_s, T) (*fig.* 1) a été calculée en développant sur le modèle ci-dessus les méthodes classiques du ferrimagnétisme de L. Néel [4], [1] ; l'accord avec la courbe expérimentale est bon pour les températures supérieures à 30 °K ; aux températures inférieures, l'écart avec la courbe calculée s'accroît au fur et à mesure que la température décroît ; au zéro absolu, le moment de la molécule-gramme, déduit de l'expérience est de 32,5 μ_B alors que le moment calculé est de 50 μ_B.

Des résultats semblables [1] ont été observés pour les différents ferrites grenats étudiés, sauf pour ceux d'yttrium, de gadolinium et de lutétium ; nous remarquerons que ces derniers sont des ferrites dans lesquels le nombre quantique orbital L de l'ion terre rare est égal à zéro. C'est pourquoi, plutôt que de rechercher l'explication de ces écarts dans la représentation d'un modèle magnétique aux basses températures différent de celui décrit ci-dessus, L. Néel nous a suggéré qu'il devait s'agir d'un blocage du moment de l'ion terre rare. Cet effet est une conséquence du couplage spin-orbite de l'ion magnétique placé dans un champ cristallin fortement dissymétrique [5]. La très grande anisotropie magnétique observée aux basses températures [1] témoigne de l'importance de ce couplage. Afin de mettre en évidence de façon nette cet effet de blocage, nous avons étudié le comportement magnétique des ions Gd^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+} et Yb^{3+} dans des composés du type grenat, dont les propriétés magnétiques sont diverses et les champs cristallins semblables et du même ordre de grandeur.

Propriétés magnétiques de l'ion Gd^{3+}. — A titre d'exemple, nous décrirons en détail l'étude du comportement magnétique de l'ion Gd^{3+}. Toutes

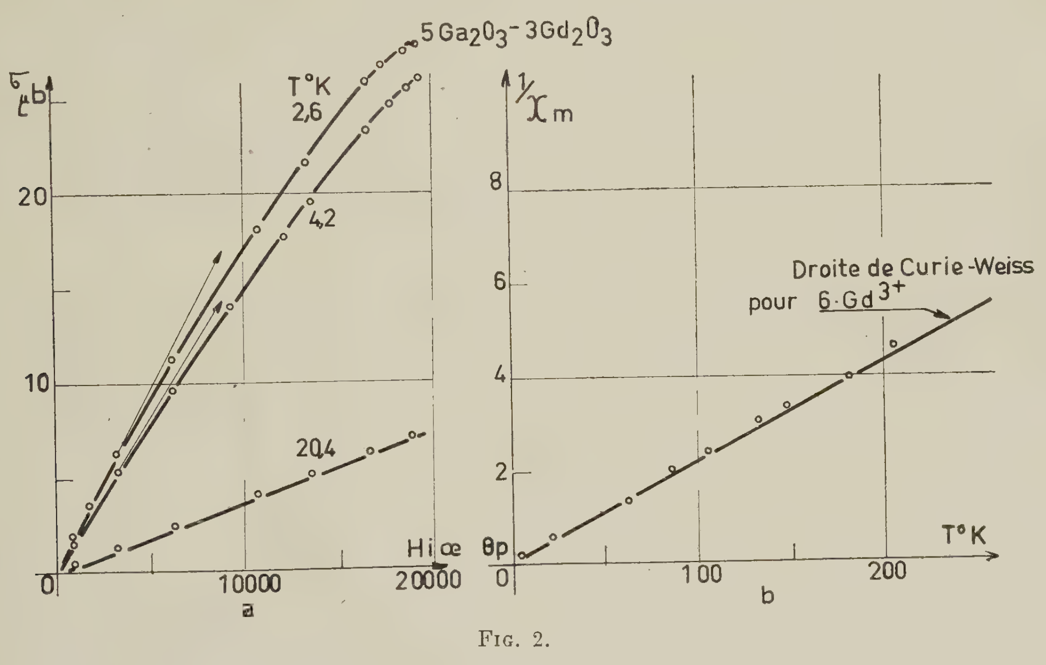


Fig. 2.

les mesures magnétiques ont été faites en utilisant l'appareillage d'extraction axiale du type Weiss et Forrer, décrit antérieurement [6], [7].

Le gallate $5Ga_2O_3$-$3Gd_2O_3$ (¹) est un paramagnétique suivant une loi de Curie-Weiss (*fig.* 2*b*) ; aux très basses températures (*fig.* 2*a*), les courbes (σ, H_i) — H_i désigne le champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon variant jusqu'à environ 20 000 Oe — s'incurvent sous l'effet de la saturation de l'ion Gd^{3+}.

(¹) Les échantillons ont été préparés par Mme C. Pauthenet et contrôlés aux rayons X par E. F. Bertaut et A. Deschamps.

Le point de Curie paramagnétique θ_p, est de l'ordre de — 2° ; il est défini par les interactions négatives existant entre ions gadolinium sur les sites c ; celles-ci peuvent être représentées par un coefficient de champ moléculaire n, dont la valeur rapportée à un ion magnétique est petite et de l'ordre de — 0,25. Dans le modèle du champ moléculaire, on peut donc considérer que le champ magnétique effectif agissant sur un ion Gd^{3+} est égal à $H = H_i + n\sigma$, où σ désigne dans ce cas l'aimantation d'un ion terre rare exprimée en u.é.m. Le moment à saturation absolue σ_0 de l'ion Gd étant de 7 μ_B, on a représenté (*fig.* 3) la variation

de σ/σ_0 en fonction de H/T pour les diverses valeurs expérimentales de H_i et T ; on remarque que les points se situent sur une courbe unique en bon accord avec la loi de Brillouin pour $J = 7/2$.

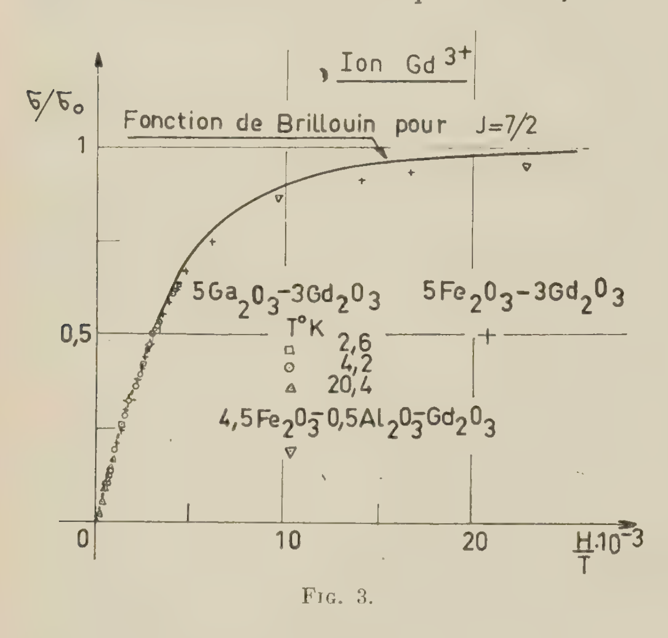


Fig. 3.

Si on développe la méthode ci-dessus pour étudier le comportement magnétique de l'ion Gd^{3+} dans le ferrite $5Fe_2O_3$-$3Gd_2O_3$, le champ magnétique effectif H agissant sur un ion gadolinium est la somme du champ $H_i + n\sigma$ défini ci-dessus et du champ moléculaire $n'\sigma'$ correspondant aux interactions entre l'ensemble des ions fer sur les sites a et d, dont l'aimantation résultante est σ', et les ions terres rares sur les sites c. Le coefficient de champ moléculaire n', déterminé précédemment [1], est égal à 6,7 (tableau 1) ; dans les champs

TABLEAU 1

	Gd^{3+}	Dy^{3+}	Er^{3+}	Yb^{3+}
L	0	5	6	3
S	7/2	5/2	3/2	1/2
C_{atom} avec $J = L + S$	7,9	14,17	11,50	2,58
n	— 0,25	— 0,25	— 0,25	— 0,25
n'	6,69	2,9	1,38	

supérieurs à 5 000 Oe, les ions fer sont saturés ; la valeur de σ' est indépendante du champ appliqué et approximativement égale à l'aimantation spontanée résultante des ions fer sur les sites a et d ; la variation thermique de σ' peut être représentée avec une bonne approximation par celle de l'aimantation spontanée du ferrite d'yttrium. Connaissant à une température donnée T, la variation en fonction du champ H_i de l'aimantation du ferrite ainsi que la valeur de l'aimantation résultante σ' des ions fer dans ce ferrite, on peut en déduire pour les valeurs considérées de H_i et T la valeur de l'aimantation d'un ion gadolinium. Il est alors possible de calculer la valeur du champ effectif H agissant sur un ion terre rare ; à la température de l'hydrogène liquide, pour un champ H_i de 19 730 Oe, H est égal à 286 230 Oe ; la contribution due au champ moléculaire des ions fer est de 374 000 Oe alors que celle des ions terres rares est de — 107 500 Oe. Dans le ferrite substitué $(5 - x)\,Fe_2O_3$-xAl_2O_3-$3Gd_2O_3$, pour de faibles valeurs de x, on peut admettre que les coefficients n et n' sont peu différents de ceux déterminés sur le ferrite simple ; par contre, les ions Al^{3+} se substituant de préférence aux ions Fe^{3+} des sites $24d$ [8], l'aimantation résultante σ' des ions magnétiques sur les sites a et d varie de façon appréciable avec x ; par ce moyen, il est alors possible de déduire de nos expériences des valeurs de H variant dans un grand intervalle. Si l'on reporte (*fig.* 3) la variation de σ/σ_0 en fonction de H/T, on remarque que les points correspondants se placent sur une courbe continue qui se superpose ou est dans le prolongement de celle déduite de l'étude du gallate et a une allure analogue à celle représentant la loi de Brillouin pour $J = 7/2$. L'écart par défaut de l'ordre de 4 %, observé à la saturation, est acceptable sur des composés dont la préparation chimique est délicate. Ces résultats prouvent de façon nette la validité du modèle du champ moléculaire dans l'interprétation des propriétés magnétiques des grenats.

Propriétés magnétiques des ions Dy^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}. — Les gallates correspondants sont des paramagnétiques à loi de Curie-Weiss (*fig.* 4 et 7) ;

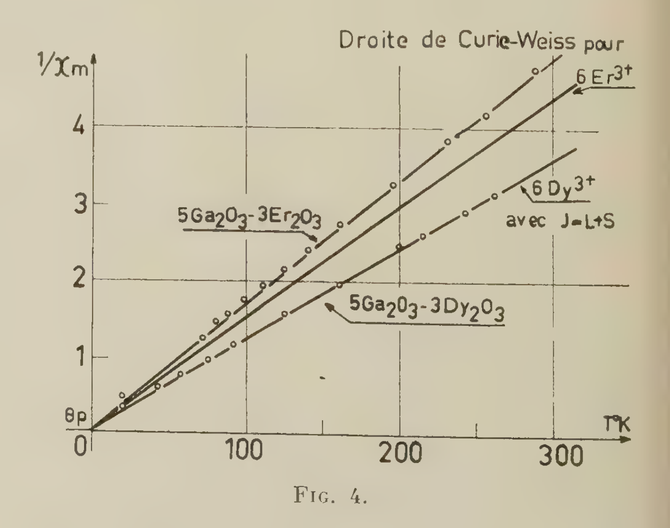


Fig. 4.

pour ceux relatifs au dysprosium et à l'erbium, l'experience montre que la loi n'est valable qu'à des températures supérieures à 20,4 °K, avec des constantes de Curie de l'ordre de grandeur des

constantes théoriques des ions terres rares calculées avec $J = L + S$ (*fig.* 4) ; par contre pour le gallate d'ytterbium, la susceptibilité paramagnétique suit une loi de Curie-Weiss aux très basses températures (*fig.* 7) avec une constante de Curie environ 2,5 fois plus petite que la constante théorique. La valeur du coefficient de champ moléculaire $n = -0,25$, obtenue au cours de l'étude du gallate de gadolinium est compatible avec les valeurs extrapolées des points de Curie paramagnétiques (*fig.* 4 et 7).

Nous avons appliqué la méthode de calcul développée ci-dessus pour l'ion Gd^{3+}, en utilisant les valeurs des coefficients de champ moléculaire rassemblées tableau 1. Sur les figures 5 et 6, sont représentées respectivement pour les ions Dy^{3+} et Er^{3+} les variations de σ/σ_0 en fonction de H/T ; à la différence de ce qui a été obtenu dans le cas de l'ion gadolinium, tous les points calculés ne suivent plus la courbe de Brillouin correspondante. Les résultats peuvent se résumer comme suit :

— A des températures supérieures à environ

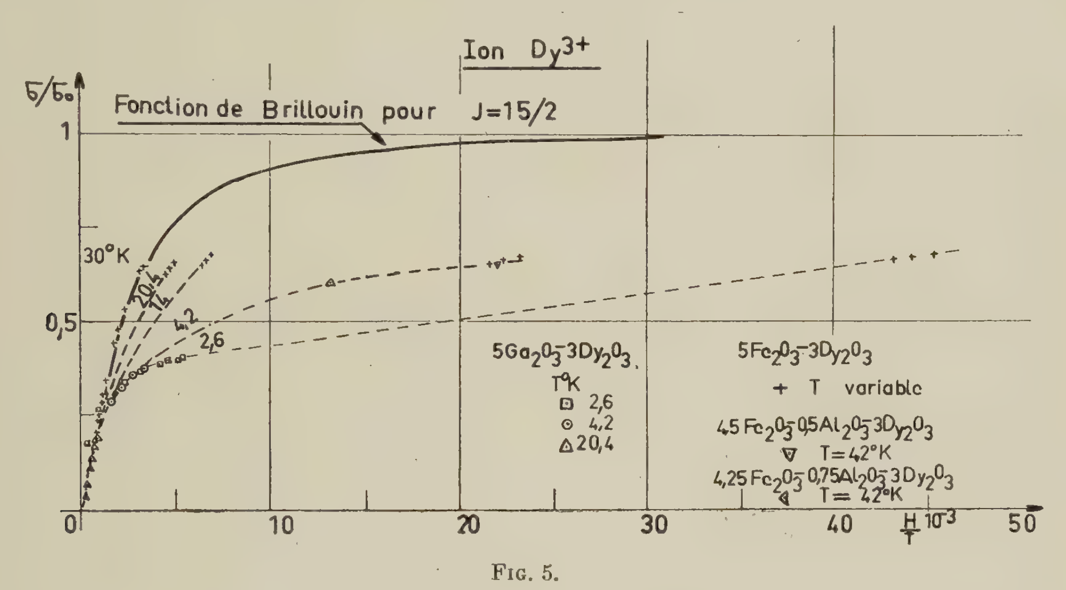


Fig. 5.

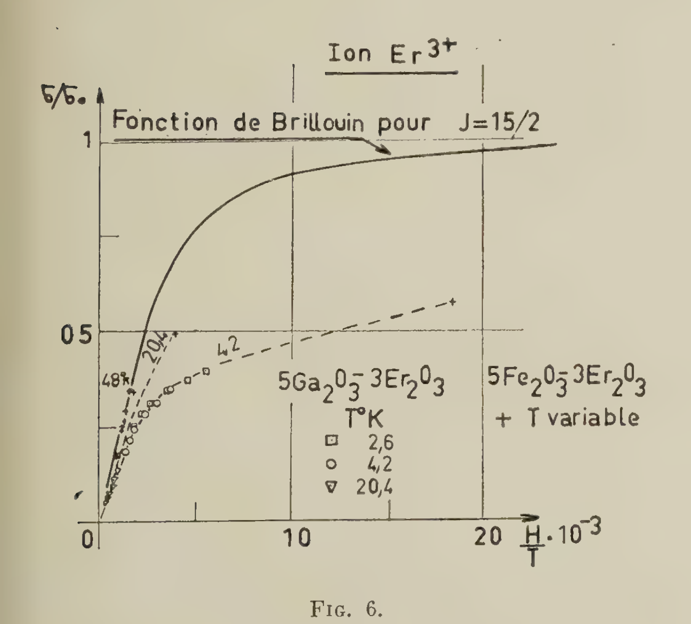


Fig. 6.

30 °K, les points sont placés suivant la courbe de Brillouin ; les ions Dy^{3+} et Er^{3+} sont dans l'état $J = 15/2$.

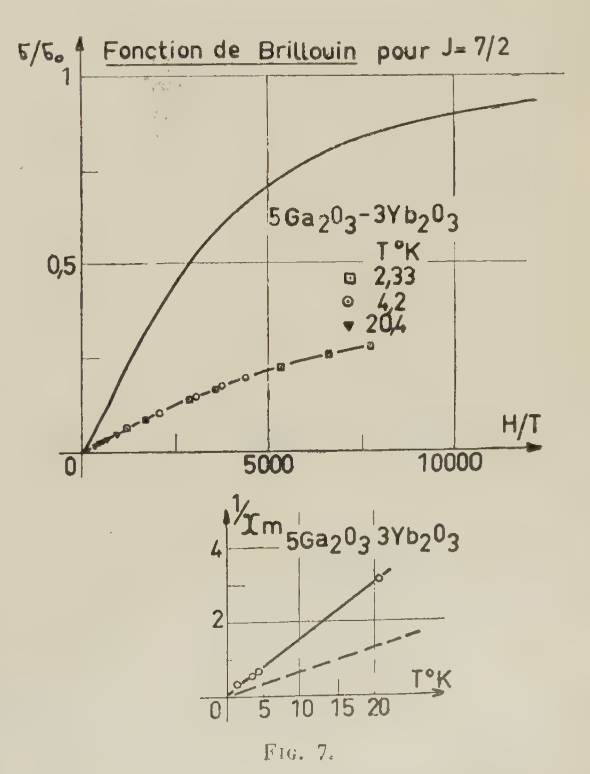


Fig. 7.

— A des températures inférieures à 30 °K, les points calculés à une même température, pour les différents échantillons, varient suivant une courbe continue, située au-dessous de la courbe théorique de Brillouin, et qui s'écarte d'autant plus de celle-ci que la température s'abaisse.

— La pente de la tangente à l'origine est sensiblement la même pour toutes ces courbes et du même ordre de grandeur que celle de la courbe de Brillouin.

Ce comportement est caractéristique du blocage du moment magnétique de l'ion Dy^{3+} ou Er^{3+}. Cet effet est défini par la température, il n'apparaît qu'au-dessous de 30 °K environ. Tout se passe, comme si dans les champs élevés mis en jeu dans nos expériences le moment tendait vers une valeur à saturation inférieure à la valeur théorique.

En ce qui concerne l'ion Yb^{3+}, son comportement n'a été étudié que dans le gallate. Pour différentes valeurs de H et T, les valeur de σ/σ_0 varient en fonction de H/T suivant une courbe unique très différente et au-dessous de la loi de Brillouin pour $J = 7/2$. Il semble que dans ce cas le blocage soit mieux défini que pour Dy^{3+} ou Er^{3+} ; cela est peut-être dû au fait que la température de blocage est bien supérieure à 30 °K [9].

En conclusion, l'accord dans les résultats obtenus sur le comportement magnétique de l'ion gadolinium apporte une preuve formelle de la validité de la méthode du champ moléculaire de P. Weiss et L. Néel dans l'interprétation des propriétés magnétiques des ferrites. En comparant des résultats homologues, obtenus par des méthodes identiques, sur des composés grenats de même formule, ne différant que par l'ion terre rare, on a mis en évidence de façon certaine l'effet de blocage du moment magnétique et montré la dépendance de cet effet avec la température et le champ magnétique. Nous pensons ainsi avoir apporté un certain nombre de renseignements expérimentaux aux théoriciens et calculateurs des lois du magnétisme.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pauthenet (R.), *Thèse*, Grenoble, 1957, à paraître.
[2] Bertaut (F.) et Forrat (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 382.
[3] Bertaut (F.), Forrat (F.), Herpin (A.) et Mériel (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 898.
[4] Néel (L.), *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[5] Van Vleck (J. H.), The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, University Press, 1932.
[6] Weiss (P.) et Forrer (R.), *Ann. Physique*, 1926, **5**,153.
[7] Pauthenet (R.), *Ann. Physique*, 1952, **7**, 48.
[8] Pauthenet (R.), Colloque National commémoratif de l'œuvre de P. Weiss, à paraître.
[9] Cohen (J.) et Ducloz (J.), communication personnelle.

DISCUSSION

Mr. Lock. — Is it possible that in the Yb gallate some of the atoms are in the ^1S state instead of the $^2F_{1/2}$ state ? This would explain the anomalously low magnetic moment of this substance.

M. Pauthenet. — Ce comportement est possible ; des calculs sont en cours sur ce point.

M. Henry. — Il est intéressant que le champ moléculaire dans $5Ga_2O_3$-$3Yb_2O_3$ soit si faible. Au Naval Research Laboratory, nous avons mesuré l'aimantation de Yb_2O_3 dans la région de l'hélium liquide et nous avons trouvé pour l'éthyle d'ytterbium un champ moléculaire de 40 000 gauss et une température de Néel de 3°K.

M. Pauthenet. — A la température de l'hélium liquide, le champ moléculaire maximum qui ait été mis en évidence au cours de nos expériences sur l'ion Yb^{3+} dans le gallate correspondant est de l'ordre de 1 000 Oe.

SOME FERRIMAGNETIC AND ANTIFERROMAGNETIC MATERIALS AT LOW TEMPERATURES

By R. M. BOZORTH and VIVIAN KRAMER,
Bell Telephone Laboratories, Inc. Murray Hill, New Jersey, U. S. A.

Résumé. — Nous avons étudié l'aimantation de monocristaux et de polycristaux de quelques substances aux températures de 1,3 à 300 °K, dans les champs jusqu'à 12 500 œrsteds. Nous avons fait des mesures sur des monocristaux de $LiMnPO_4$ (orthorhombique), $Fe_3(PO_4)_2.4H_2O$ (monoclinique) et $HoFeO_3$ (orthorhombique) ; les substances polycristallines étudiées sont $HoFeO_3$, Ho_2O_3 et Er_2O_3, $PbO.Fe_{12-x}Al_xO_{18}$, $FeTiO_3$ et $FeTiO_3$-Fe_2O_3 en solution solide, $CoMnO_3$ et $NiMnO_3$, $CuF_2.2H_2O$, MnF_3, et CrF_3. Pour les monocristaux ferromagnétiques, on observe une aimantation spontanée le long d'un axe cristallin spécifique ; dans le cas du $Fe_3(PO_4)_2.4H_2O$ il ne fut pas possible de faire dévier l'aimantation spontanée de la direction de l'axe monoclinique ; dans le cas de l'$HoFeO_3$ il est possible aux basses températures de la faire dévier de l'axe privilégié orthorhombique. L'aimantation spontanée de l'$HoFeO_3$ augmente jusqu'à 3 magnétons de Bohr environ si on baisse la température du cristal.

Abstract. — The magnetization of single crystals and of polycrystals of a number of materials has been investigated at temperatures from 1.3 to 300 °K, in fields up to 12,500 oersteds. Measurements were made on single crystals of $LiMnPO_4$ (orthorhombic), $Fe_3(PO_4)_2.4H_2O$ (monoclinic), and $HoFeO_3$ (orthorhombic) ; polycrystalline materials were $HoFeO_3$, Ho_2O_3, and Er_2O_3, $PbO.Fe_{12-x}Al_xO_{18}$, $FeTiO_3$ and $FeTiO_3$-Fe_2O_3 solid solutions, CoMnO and $MiMnO_3$, $CuF_2.2H_2O$, MnF_3, and CrF_3. The ferromagnetic single crystals show spontaneous magnetization along one crystallographic direction ; in $Fe_3(PO_4)_2.4H_2O$ it was not possible to rotate the spontaneous magnetization out of the direction of the axis, in $HoFe_3O$ it is readily rotated away from the preferred orthorhombic axis at low temperatures. The spontaneous magnetization in $HoFeO_3$ rises to about 3 Bohr magnetons as the temperature is lowered.

$LiMnPO_4$ Crystal

Mays [1] has reported shifts in the nuclear resonance of ^{31}P with temperature in a number of phosphates, and on the basis of the behavior of these shifts has suggested the presence of antiferromagnetic or ferrimagnetic transitions. Miss Walsh and the present authors have found by measurement of magnetic susceptibility that lithiophilite, Li(Mn, Fe)PO_4, is antiferromagnetic below 42 °K. A single crystal was cut from a natural crystal corresponding approximately to the formula $LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$, and measurements were made along the three orthorhombic axes.

Results are given in figure 1. The molar susceptibility, χ_m, measured parallel to the a axis ($a : b : c = 6.04 : 10.37 : 4.71$) [2], decreases with decreasing temperatures below the Néel point and extrapolates nearly to zero at 0 °K, according to the theory for an antiferromagnetic with spins parallel and antiparallel to the direction of the applied field. The values of χ_m parallel to the b and c axes are nearly constant below the Néel temperature, θ_N, but have a somewhat irregular course at these temperatures. No ferrimagnetism was observed. Above θ_N the molar susceptibility parallel to the a-axis is given by

$$\chi_m = 4.65/(T + 80),$$

from which follows $\mu_{eff} = 6.1$. This is slightly higher than that expected for Mn^{++}(5.9). Measurements parallel to [010] and [001] give slightly lower values of χ_m and μ_{eff}.

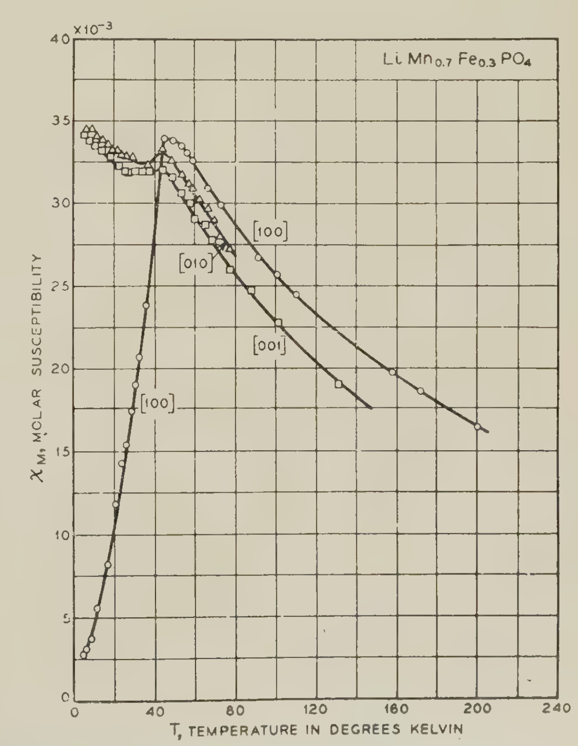


FIG. 1. — Ferrimagnetism in lithiophilite. At low temperatures spins are aligned parallel and antiparallel to [100].

Since at 0 °K, χ_m along the *a* axis approaches a value almost zero, it may be concluded that the spin of each Mn ion (as distinguished from the *net* spin of all Mn ions) is aligned closely || [100]. This direction lies in the (puckered) plane of the Mn^{++} ions, parallel to the line connecting next-nearest Mn^{++} neighbors.

We are indebted to J. L. Durand for supplying us with an oriented crystal of weight about 1 gram, and to J. M. Mays for discussion of the structure.

Ludlamite Crystal, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Ludlamite is monoclinic [3] (C_{2h}^5), the point-group having only one plane of symmetry which is perpendicular to the two-fold axis, *b*. A crystal was cut from the same specimen as that used by Mays [1] in his study of nuclear resonance, and was in the form of a short cylinder with its axis

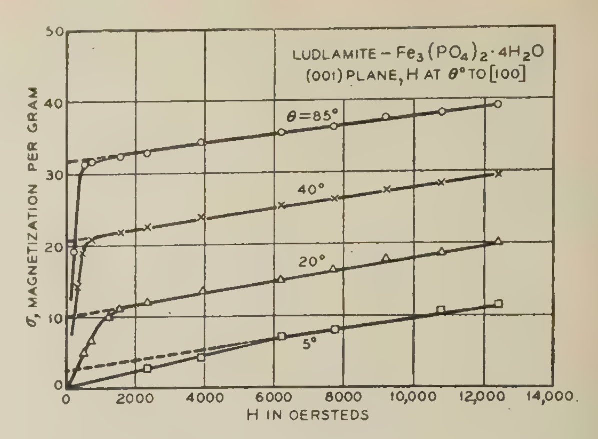


Fig. 2. — Magnetization curves of ludlamite in the (001) plane, when *H* is inclined to *a* axis at angle θ.

Fig. 3. — Magnetization of ludlamite in the three principal planes perpendicular to the *a*, *b* and *c′* axes. Broken curves are those calculated from the observed values of spontaneous magnetization σ_0 and paramagnetic magnetization χH at $H = 10\,800$ Oe, the points are observed.

perpendicular to the cleavage plane, the ratio of length to diameter being 0.84. This axis, designated *c′*, is about 10° from the crystallographic *c* axis and is perpendicular to the *a* and *b* axes.

Data were taken in the three planes perpendicular to *a*, *b* and *c'*. Measurements showed the Curie point to be 20 °K.

Measurements in the two planes containing *b* showed immediately that the crystal was ferromagnetic along the *b* axis, and that in all directions perpendicular to *b* the magnetization was proportional to the field. Some data for the magnetization per gram, σ, in the *ab* plane are shown in figure 2. In figure 3 are plotted the values of σ in the three planes for $H = 10\,800$ and $H = 0$, the latter obtained by extrapolating σ along the straight portion of the σ *vs* H line to $H = 0$. The latter values, designated σ_0, plot as circles in the *ab* and *bc'* planes ; this shows that they exhibit characteristic ferromagnetic properties in the *b* direction only. There is no apparent rotation of σ_0 out of the direction of the *b* axis in the highest fields used, 12 500 Oe, consequently we have not been able so far to place any limit on the amount of anisotropy of the spontaneous magnetization.

The magnitude of σ parallel to *b* corresponds to $n_B = 0.8$ Bohr magneton per atom of iron. Two plausible models may be suggested to account for this magnitude, in terms of the crystal structure :

The Fe^{++} ions in the structure occupy two nonequivalent positions, and occur in straight lines of three ; the lines are " over " each other in the *b* direction and form a plane parallel to the *b* axis. The iron ions in the line are equally spaced, and each is surrounded by six oxygen atoms at the corners of distorted octahedra. The end Fe^{++} ions of the line of three are crystallographically equivalent to each other but not to the center Fe^{++} ion. If the three ions are ferromagnetically coupled and are strictly parallel, the *b* component of the magnetization is $4\cos\theta_b$ Bohr magnetons per ion, where θ_b is the angle between the spin direction and the *b* axis ; θ_b must then be about 80° to agree with the observed value of 0.8. Other lines of ions are so aligned in the crystal structure that the components $\perp$ *b* cancel to zero.

It seems more likely that the Fe^{++} ions in the line of three are antiferromagnetically coupled. In this case the component of the moment parallel to *b* is $(4/3)\cos\theta_b$, and θ_b must then be about 50°. The deviation of the alignment of the three spins from exact parallelism with each other is, of course, not ruled out.

Since there is no plane of symmetry in the crystal parallel to the *b* axis, the symmetry of the structure does not require the minimum in susceptibility in the *ac'* plane to have any special direction. Therefore the observed direction of minimum susceptibility, parallel to the *c'* axis, must be normal to the direction of the resultant spin, or at least nearer to 90° to this direction than is any other direction in the *ac'* plane. This is shown schematically in figure 4.

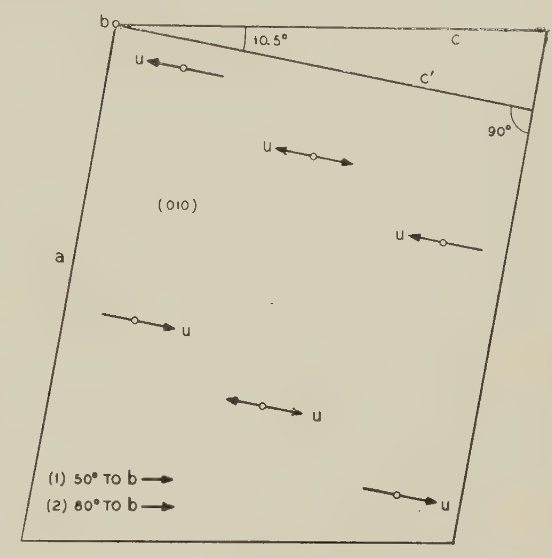


Fig. 4. — Proposed alignments of moments in crystals of ludlamite.

On the assumption of either antiferromagnetic or ferromagnetic coupling, the spin directions are thus determined. These assumption, and the true spin directions, could be checked with neutron diffraction ; a study of this kind is being undertaken by Dr. S. C. Abrahams.

We are indebted to J. L. Durand for supplying the oriented crystal specimen, and to J. M. Mays for discussion of the structure.

$HoFeO_3$ Crystal

Magnetic measurements have previously been made [4] on several of the rare-earth orthoferrites between room temperature and 1.3 °K, and

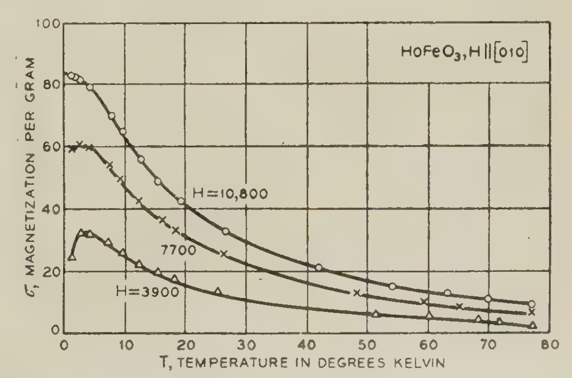


Fig. 5. — Magnetization vs temperature for H ∥ [010] in $HoFeO_3$ crystal.

Gilleo [5] has measured a single crystal of $GdFeO_3$ at temperatures down to 77 °K. The present work on a $HoFeO_3$ crystal at temperatures down

to 1.3 °K shows spontaneous magnetization that changes in direction with change in temperature and increases rapidly in magnitude when the temperature is lowered below 40 °K.

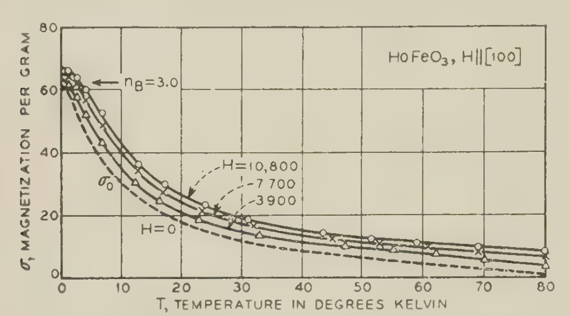


FIG. 6. — Magnetization vs temperature for [100] direction, showing spontaneous magnetization of 3 Bohr magnetons at low temperatures.

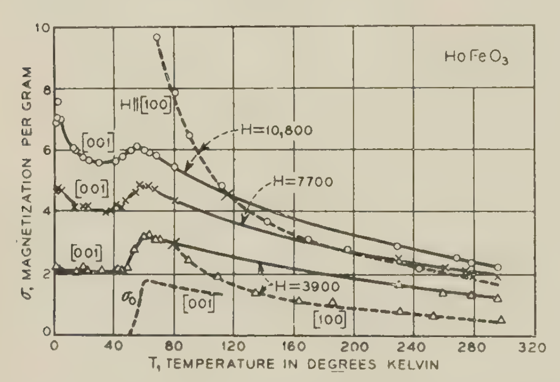


FIG. 7. — Solid curves, magnetization vs temperature for $H \parallel [001]$. Broken curves, same for [100] to indicate reversal of direction of easy magnetization. Also, σ_0 for [001].

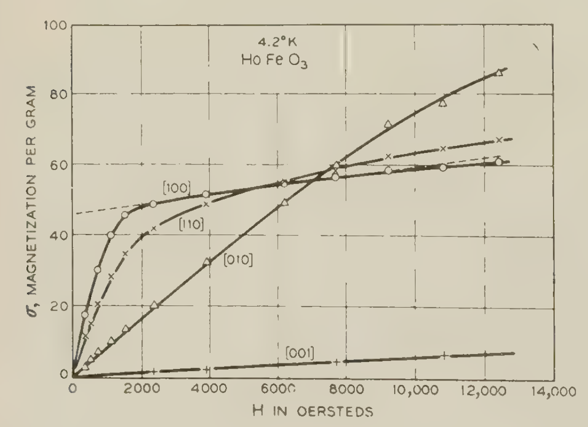


FIG. 8. — Magnetization curves of $HoFeO_3$ in various crystallographic directions at 4.2 °K.

The crystal is isomorphous with $GdFeO_3$, the structure of which was determined by Geller [6]. It is orthorhombic, and axes are chosen so that $a < b < c$. Magnetization vs temperature was measured at several field strengths in four directions in the orthorhombic crystal, namely [100], [010], [001] and [110]. Results are given in figures 5 to 8.

The direction of spontaneous parasitic magnetization at room temperature is [001], and its magnitude is about $n_B = 0.04$ Bohr magneton per molecule. Superposed on this is the rare-earth paramagnetism, the total magnetization being :

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H,$$

as pointed out by Pauthenet and Blum [7]. On cooling to about 60 °K, the direction of σ_0 changes and becomes parallel to [100], and its magnitude increases rapidly to about 3 Bohr magnetons at the lowest temperature.

In our experiments we measure only the component of magnetization parallel to the applied field, designated σ. The direction in which a given field will give rise to the greatest σ we will call the direction of easy magnetization, and this will depend not only on the spontaneous magnetization σ_0 but also on the induced magnetization χH. At room temperature [001] is the direction of easy magnetization in all fields used. At 77 °K σ is greatest $\parallel$ [100] in weak fields, and $\parallel$ [010] in strong fields.

At 4 °K the spontaneous magnetization is $\parallel$ [100] and is about 2 Bohr magnetons per molecule. At this temperature the spontaneous magnetization cannot easily be rotated out of the [100] direction into the [001] direction, but it can readily be rotated into the [010].

The higher values of σ obtained in the [010] direction in high fields would be expected if the spins of the Fe^{3+} ions lie in the (010) plane at rather large angles to the [100] direction, and are held by such anisotropy forces that they can be rotated much more easily toward [010] than toward [001].

When $H \parallel [010]$ the susceptibility χ increases with decreasing temperature down to about 5 °K, so it is concluded that the Ho^{3+} ions are responsible for the paramagnetism in the way generally assumed. A value of $\mu_{eff} = 10.9$ is derived from the curve of $1/\chi$ vs T when $T > 60$ °K.

The maxima in the σ vs T curves for the [010] direction, at about 4 °K, suggest ordering of the Ho^{3+} ions below this temperature. They might also be accounted for by a change in the anisotropy in the (001) plane with temperature, a higher anisotropy corresponding to a stronger fixing of $\sigma_0 \parallel [100]$ at lower temperatures, would mean that a given field $\parallel$ [010] would cause less rotation in this direction and consequently lower σ's would be observed. The curve of σ vs T at $H = 1\,200$ oersteds bends downward below 4 °K and extrapolates approximately to zero at 0 °K, as one expects below an antiferromagnetic transition.

A specimen of polycrystalline $HoFeO_3$ showed no maxima on curves of σ vs T, with constant H, and only a small amount of spontaneous magne-

tization. The large values of χ and the ease of rotation of σ_0 apparently obscure the effects readily observed in single crystals.

Koehler and his colleagues at Oak Ridge have found by neutron diffraction that below 4 °K the moments of the Ho^{3+} ions are ordered ∥ [010], the Fe^{3+} ions being ∥ [100]. These results fit in nicely with our magnetic results, which show σ_0 ∥ [100]. We are indebted to Dr. Koehler for permission to quote these results.

Measurements were also made on powdered Ho_2O_3 and Er_2O_3, in which Koehler et al. [8] observed some kind of ordering at helium temperatures by neutron diffraction. Our magnetic data indicate the possibility of antiferromagnetic ordering below 4 °K in Er_2O_3 but show no evidence of this in Ho_2O_3. It seems probable, however, that the high value of χ in the Ho^{3+} ion would obscure a transition in the latter material just as it did in powdered $HoFeO_3$. An indication of antiferromagnetism in powdered $ErFeO_3$ at 4 °K has already been reported [4].

Experiments have also been made on single crystals of the orthoferrites of the rare-earth ions from Sm to Lu.

We are greatly indebted to J. P. Remeika for supplying the single crystals of $HoFeO_3$ and other orthoferrites, which were grown [9] from a PbO melt, and to H. J. Williams, M. A. Gilleo, P. W. Anderson and R. C. Sherwood for discussion of the properties of $HoFeO_3$ and other rare earth orthoferrites.

Polycrystalline $PbO.Al_xFe_{12-x}O_{18}$

E. W. Gorter [10] has proposed a model of the arrangement of spins in barium ferrite, $BaO.6Fe_2O_3$, which has the same structure as magnetoplumbite $PbO.6Fe_2O_3$. By replacing various amounts of Fe in magnetoplumbite by Al, and by measuring the saturation magnetization down to liquid helium temperatures, it was hoped that the model could be tested and the behavior of Al in these crystals determined. Measurements of magnetic saturation at room temperature in solid solutions of Al in Ca and Ba ferrites, by Van Uitert and Swanekamp [11] have already indicated that Al replaces Fe in octahedral sites in these materials.

A series of crystals was prepared by J. P. Remeika [9] by cristallization from molten PbO, with $x = 0$ to 8. For ease in attaining saturation the specimen was prepared from rather coarse crystalline powder ; this was placed in a strong field at room temperature and vibrated to align the crystals as nearly as possible so that the direction of easy magnetization was parallel to the direction of the field to be used during measurement. Extrapolation of σ to its value at $T = 0$ and $H = \infty$ then left an uncertainty of only a few per cent of the value for pure magnetoplumbite.

The results are shown in figure 9. The broken lines correspond to various possibilities of replacement of Fe by Al, to be discussed below.

According to Gorter's model, based on the structure of Adelsköld [12], the Fe^{3+} ions in $PbO.Fe_{12}O_{18}$ are arranged in layers perpendicular to the hexagonal axis, and the spins in each layer are parallel to each other and antiparallel to the spins in the adjacent iron layers. Starting with the layer containing Pb, the number of Fe ions in successive layers, and the coordination number of each Fe ion in the layer, may be described as follows : 1(5), 1(6), 3(6), 1(4), 1(6), 1(4), 3(6) and 1(6), then repeated. (The coordination number of 5 gives only a rough idea of the oxygen environment of the iron atoms in the Pb plane.) The spins corresponding to the 12 Fe ions in these layers are then :

$+5, \; -5, \; +15, \; -5, \; +5, \; -5 \; +15, \text{ and } -5,$

and the net moment is 20 Bohr magnetons. Our observed moment extrapolated to $T = 0$, $H = \infty$, is about 19. For simplification of discussion let us designate the layers (beginning with the layer containing Pb), and the number of Fe ions in other layers, together with their spin directions, in the order of their distance from the first layers, as follows :

$$A(+1), \quad B(-2), \quad C(+6), \quad D(-2), \quad E(+1).$$

If Al replaced Fe ions in the C positions (octahedral), the moments should lie on the straight line C of figure 9, as in fact they do until about

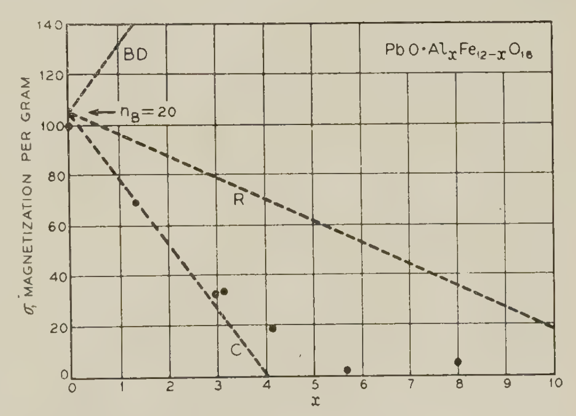


FIG. 9. — Variation of saturation in magnetoplumbite with Al content. See text for assumptions correspondings to broken lines.

$x = 3$ when half of the C ions are replaced. Replacement by Al of the tetrahedral iron ions in layer D or the octahedral ions in B would give line BD, and random replacement of Fe by Al would give line R. In the magneto-plumbite structure the Al evidently prefers the octahedral position, if we accept the assumptions of Gorter.

The observed moment goes to about zero when $x = 6$. There are several ways of explaining this fact, but the data are inconsistent with the replacement of all 6 C ions of Fe by Al.

When $x = 8$ the moment is greater than for $x = 6$. There are also a number of ways in which this may be explained if we do not have direct knowledge, such as that obtainable by X-ray or neutron diffraction, of the positions of the Al atoms. It seems probable, however, that σ_0 goes through zero near $x = 6$, and that therefore the orderly arrangement of Al ions persists beyond this point. It is planned to test this point by diffraction studies, and to measure specimens with other values of x.

The magnetoplumbite structure has not been obtained from PbO melts beyond $x = 8$. It may be that the random distribution of Al and Fe atoms makes the structure unstable and that the α-Al_2O_3 structure, with some Fe_2O_3 in solid solution, is then the stable phase in PbO solution.

Ilmenite Structures

Bizette and Tsai [13] have shown that a natural specimen of ilmenite, $FeTiO_3$, has a Néel point of about 65 °K. Shomate [14] had previously prepared a specimen and observed a heat effect at about 60 °K.

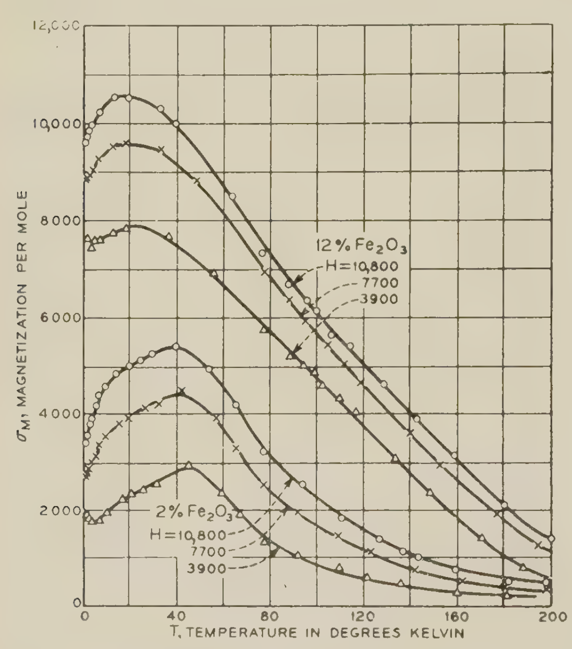


Fig. 10. — Magnetization of $FeTiO_3$ containing 2 and 12 atomic per cent of Fe_2O_3.

Nagata, Akimoto and Ishikawa [15] in a series of articles, have shown that some of the solid solutions of $FeTiO_3$-Fe_2O_3 are strongly ferromagnetic at room temperature. In the present measurements the temperature range has been extended to 1.3 °K, and Bohr magneton numbers determined. These results have already been reported briefly and their implications discussed [16].

Our measurements of prepared ilmenite containing by analysis an impurity of about 2 mole per cent of Fe_2O_3, and of a solid solution containing 12 mole per cent Fe_2O_3 in $FeTiO_3$, are shown in figure 10. The Néel point of the former material is about 40 °K, somewhat lower than that previously reported, and ferromagnetism is observed below 4 °K. The 12 per cent material shows strong ferromagnetism, and a marked maximum in the curves at about 20 °K.

Values of the molar moment in a field of 10 800 œrsteds have been plotted for a number of compositions in figure 11 for the temperatures

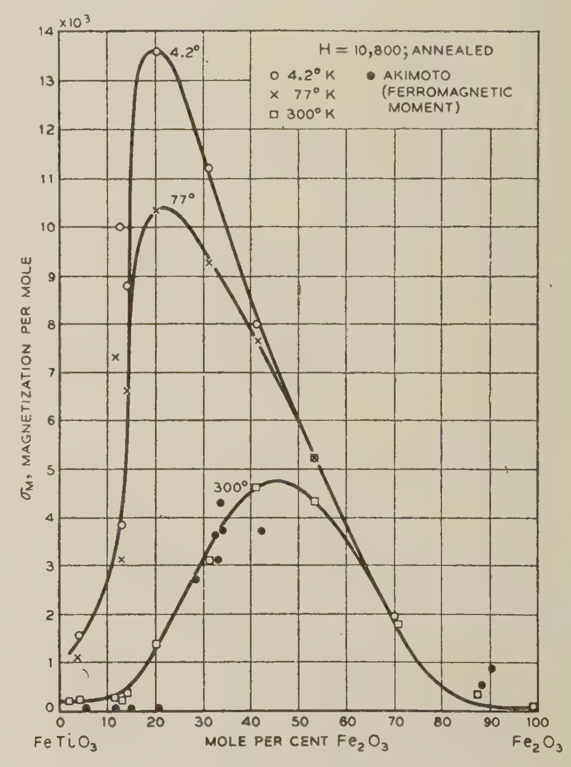


Fig. 11. — Magnetization of solid solutions of $FeTiO_3$-Fe_2O_3 series at various temperatures (H = 10 800).

300, 77, and 4 °K, and additional data of Akimoto for natural crystals at room temperature have been added. In determining the saturation magnetization the procedure has been followed of extrapolating the moment at low temperatures to infinite field when the molar moment was large (greater than 4 000 when $H = 10\ 800$) and to $H = 0$ when the moment was small. This is based on the assumption, possibly not always valid, that paramagnetism is superposed on ferromagnetism when the moment is small, and that it is the anisotropy which prevents saturation when the material is strongly magnetic. Bohr magneton numbers

determined from saturation at low temperatures are given in figure 12.

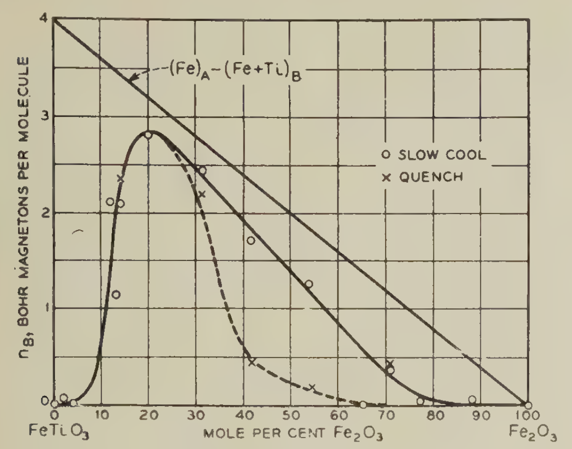


FIG. 12. — Bohr magneton number of $FeTiO_3$-Fe_2O_3, as compared with proposed spin model.

In the neighborhood of 40 mole per cent Fe_2O_3 the saturation depends markedly on cooling rate, as illustrated in figure 13. In the quenched spe-

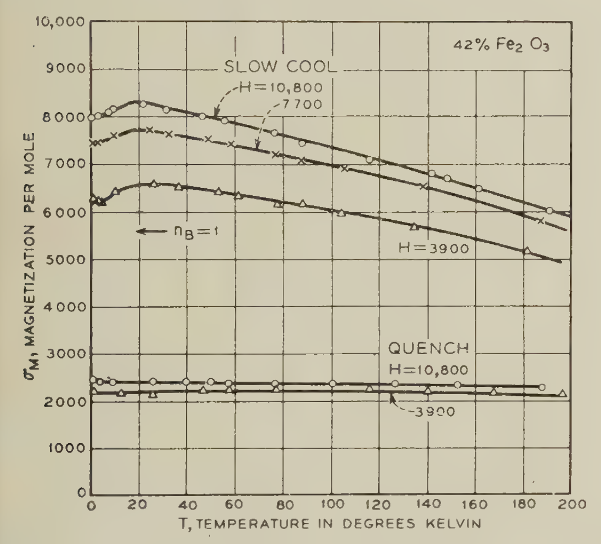


FIG. 13. — Effect of cooling rate on magnetization of specimen with 42 atomic per cent Fe_2O_3.

cimen the maximum in the σ vs T curve has disappeared ; presumably the arrangement of Fe and Ti ions is then more disordered and the resemblance to the regular $FeTiO_3$ structure is less.

Several models of the ordering of spins in $FeTiO_3$ and its solid solution have been proposed [17]. Shirane, Nathans, and Pickart have investigated this material with neutron diffraction and have found that the unit cell must be doubled in the direction of the rhombohedral axis, as compared with the " X-ray " cell. This is to be expected if the (puckered) planes of Fe ions, perpendicular to axis, are each ferromagnetically coupled within the plane, the planes being antiferromagnetically coupled through intervening oxygen ions with neighboring Fe planes. The planes of metal ions that cut one X-ray cell would then have the sequence (Ti) (+ Fe) (Ti) (— Fe) (Ti) (+ Fe) along the axis, and there would have to be twice as many planes in the unit cell :

(Ti) (— Fe) (Ti) (+ Fe) (Ti) (— Fe)
(Ti) (+ Fe) (Ti) (— Fe) (Ti) (+ Fe)

to satisfy the spin-repetition distance.

Shirane, Nathans, and Pickart have also found that when a substantial amount of Ti is replaced by Fe the spin pattern changes, as inferred from the magnetic data [16], and is consistent with the sequence (+ Fe) (— Fe, Ti) (+ Fe) (— Fe, Ti) (+ Fe) — Fe, Ti). We are greatly indebted to these authors for permission to quote their results before publication.

As the composition of the solid solution changes, the Bohr magneton numbers resulting from the last sequence would fall on the straight line of figure 12, if we assign 4 Bohr units to each Fe^{++} ion. This sequence may be expected to apply to the $FeTiO_3$-Fe_2O_3 solid solution series until the Ti ions become too few to establish an ordered structure. This is in qualitative accord with the data.

Two other compounds having the ilmenite structure, $CoMnO_3$ and $NiMnO_3$, have been prepared by Swoboda, Toole and Vaughan [18] and measured by Bozorth and Walsh [19]. Their Bohr magneton numbers are respectively 0.72 and 0.61. These numbers may be explained by the following sequence of (puckered) planes of metal ions along the rhombohedral axis :

(+ Co) (— Mn) (+ Co) (— Mn), the signs indicating the sense of the spins. Although the spin-only moments of these ions are equal, the orbital moments of Co ions are difficult to quench and the effective moments of the ions of the two metals, derived from paramagnetic data, differ by about the observed moment of $CoMnO_3$. This compound may thus be said to have " orbital ferrimagnetism ".

If spin-only moments occurred in $NiMnO_3$ the moment would be one Bohr unit par molecule. If the orbital moments of the Ni ions are not completely quenched the moment becomes somewhat less than one unit per molecule. The observed value of 0.61 is quite consistent with this point of view.

Prince and Abrahams have made a preliminary study of $CoMnO_3$ by neutron diffraction, and have found that the unit rhombohedral cell that is found by neutrons is the same as that found by x-rays. The cell is not doubled as it is for $FeTiO_3$, and the sequence given above for $CoMnO_3$ is consistent with all known data. We appreciate permission to quote the results of Prince and Abrahams before publication.

Fluorides

The fluorides examined were $CuF_2.2H_2O$, MnF_3, and CrF_3. The first of these, as reported by Bozorth and Nielsen [20], becomes antiferromagnetic at 26 °K. Susceptibilities above this temperature follow the law $\chi_m = 0.46/(T + 37)$, and $\mu_{eff} = 1.9$, in good agreement with the moments reported for other Cu^{++} salts. In accordance with simple theory ,at 0 °K χ_m has about 2/3 of its value at the Néel point. Single crystals (monoclinic) are being prepared for measurement in different crystallographic directions.

Antiferromagnetism in MnF_3 was found [20] after we were told informally by W. C. Koehler and E. O. Wollan of Oak Ridge National Laboratory that they, with H. R. Child and M. K. Wilkinson, had detected magnetic ordering near 45 °K by means of neutron diffraction. According to our measurements $\theta_N = 47$ °K, and above this temperature the molar susceptibility is given by $\chi_m = 3.10/(T - 8)$, from which is derived $\mu_{eff} = 5.0$. The latter result is in fair agreement with that of Klemm and Krose [21] who worked above 90 °K, and is to be compared with the value 4.9 reported by Nyholm and Sharpe [22]. It is somewhat unusual to find θ_N so much greater than the value of $\theta_P = 8$ appearing in the Curie-Weiss expression.

CrF_3 has been examined by Bizette and Tsai [23] down to 70 °K and reported to become ferromagnetic at about 75 °K on cooling. Our measurements enable us to determine the ferromagnetic moment extrapolated to 0 °K. Extrapolation against field strength was to $H = 0$; this was done because the ferromagnetic moment was small (parasitic) and σ in high fields varied linearly with H. Results,

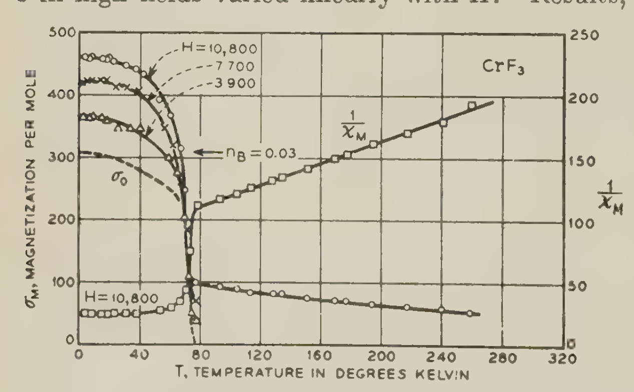


Fig. 14. — Magnetization of CrF_3, showing parasitic ferromagnetism at low temperatures.

plotted in figure 14, show $n_B = 0.03$. Above the Curie point, $\theta = 74$ °K, $\chi_m = 2.07/(T + 160)$, corresponding to $\mu_{eff} = 4.1$. This value is somewhat higher than that derived from the data of Bizette and Tsai [23] and of Klemm and Krose [21].

For this material the intercept of the extrapolated $1/\chi_m$ vs T line on the T axis at — 160 °K, an unusual situation for a material that becomes ferromagnetic and more characteristic of an antiferromagnetic material. This material is best considered as an antiferromagnetic in which, by some mechanism not yet clear, the balance between 2 sublattices is not exact and a small (parasitic) ferrimagnetic moment persists.

The work on $CuF_2.2H_2O$ has been done in cooperation with Dr. J. W. Nielsen. The MnF_3 was supplied by Dr. R. G. Shulman and was the same material as that used by him and Jaccarino [24] in their measurements of nuclear resonance. We are indebted to Dr. W. C. Koehler and Dr. E. O. Wollan for making known to us their diffraction data for this material before publication. Investigation of CrF_3 was carried out in cooperation with Dr. K. Knox. who supplied the material and contributed to the discussion.

In all of the work described in this paper we have had the able assistance of A. J. Williams.

BIBLIOGRAPHY

[1] Mays (J. M.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1090.
[2] Björling (C. O.) and Westgren (A.), *Geol. Fören. Stockholm Förh.*, 1938, **60**, 67 ; *Strukturbericht*, 1941, VI, 107.
[3] Ito (T.) and Mori (H.), *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 412.
[4] Bozorth, Williams and Walsh, *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 572.
[5] Gilleo (M. A.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1239.
[6] Geller (S.), *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 1236.
[7] Pauthenet (R.) and Blum (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 33.
[8] Koehler (W. C.), Wollan (E. O.), Wilkinson. (M. K.) and Cable (J. W.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, II, 1957, **2**, 127.
[9] Remeika (J. P.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4259
[10] Gorter (E. W.), *Philips Tech. Rev.*, 1952, **13**, 194.
[11] Van Uitert (L. G.) and Swanekamp (F. W.), *J. Appl. Physics*, 1957, **28**, 482.
[12] Adelsköld (V.), *Ark. Kemi Mineral. Geol.*, 1938, **12** A, n° 29, 1.
[13] Bizette (H.) and Tsai (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2124.
[14] Shomate (C. H.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **58**, 964.
[15] Nagata (T.), *Nature*, 1953, **172**, 850. Ishikawa (Y.) and Akimoto (S.), *J. Phys. Soc.*, Japan, 1957, **12**, 1083, and additional references therein.
[16] Bozorth, Walsh and Williams, *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 157.
[17] See the discussion in ref. 16.
[18] Swoboda, Toole and Vaughan, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **5**, 293.
[19] Bozorth and Walsh, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **5**, 299.
[20] Bozorth (R. M.) and Nielsen (J. W.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 879.
[21] Klemm (W.) and Krose (E.), *Z. anorg. Chem.*, 1947, **253**, 226.
[22] Nyholm (R. S.) and Sharpe (A. G.), *J. Chem. Soc.*, 1952, 3579.
[23] Bizette and Tsai, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, 252.
[24] Shulman (R. G.) and Jaccarino (V.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1084.

DISCUSSION

Dr. Koehler (Comments). — The neutron diffraction measurements on $HoFeO_3$ and $ErFeO_3$ which have been made at the Oak Ridge National Laboratory are complementary to the results which Dr. Bozorth has presented. At temperatures above room temperature the Fe^{3+} ions in those compounds are ordered antiferromagnetically with the axis of alignment parallel or nearly parallel to the orthorhombic [100] direction. At temperatures below 43 °K the direction of alignment is observed to change to a [110] plane The direction of σ_0 is thus normal to the direction of antiferromagnetic alignement. At very low temperatures, both the rare earth and iron ions are ordered, approximately antiferromagnetically, and it is possible, from the interference of the scattering by the two systems to determine the directions of orientations of the moment and their magnitudes. The Er^{3+} ions in $ErFeO_3$ form a nearly ideal antiferromagnetic configuration in which a chain of parallel moments is surrounded by four chains of oppositely directed moments at nearest neighbor distances. The erbium ion moments are parallel and antiparallel to [001], approximately, and at 1.25 °K have a magnitude of 5.8 μ_B. The iron ions are oriented parallel, approximately, to [110]. In $HoFeO_3$ the Ho^{3+} ions are found in a distorted antiferromagnetic array in which at 1.25 °K each Ho^{+3} ion moment with magnitude of 7.5 μ_B makes an angle, in the (001) plane of about 27° with the [010] direction so as to produce a ferromagnetic moment of 3,4 μ_B parallel to [100]. The Fe^{3+} moments are approximately parallel or antiparallel to [001].

Mr. Kawai. — I should like to make a short communication in connection with one of Dr. Bozorth's studies. About 4 years ago my colleague Dr. Kume and I were also interested in the magnetic character of the solid solutions between hematite and ilmenite. In 1955 [1] Kume published the results which are slightly different from what you have presented just now. The difference is that the point at which the intensity of magnetic moment begins to fall in the Ti-rich region of the solid solution, slightly shifts towards pure ilmenite, the maximum therefore appearing at a point of about 5 mol % or so.

The samples we used are, in most cases, natural specimens which have been made in nature under very high pressure but obviously at low temperature. Ishikawa and Akimoto's results as well as your study indicate that the ordering of the solid-solutions makes σ_s increase. On this point of view, the natural samples we used are much more favorable in getting the ordering, because both the temperature and the time are quite favorable. Taking this in mind, the difference above mentioned is reasonably explained.

Next, we find Néel-point-like anomalies on the thermomagnetic curve over nearly the whole region of the solid-solution. Those points occur at about 200° higher than the respective Curie-points. I think, in your results, similar kind of anomalies seem to appear which is very interesting. Although we have not yet obtained the final conclusions, have you some model explaining these facts ?

[1] Shoichi Kume, *Proc. Jap. Acad.* 1955, **31**, 709.

Mr. Bozorth. — The shift of the maximum of saturation toward lower Fe_2O_3 contents, in specimens subjected to geological aging, seems reasonable to me. One expects the ordering to be more complete, and we have found slow cooling to give an effect in the same direction at higher Fe_2O_3 concentrations.

The Néel temperature in $FeTiO_3$ has an obvious counterpart in slowly cooled (ordered) ferromagnetic solid solutions containing some Fe_2O_3. I believe that there is a close relation between these two maxima in the σ vs T curve, but I do not now know the relation in any detail.

Mr. Nagamiya. — As I have written in my manuscript, Ishikawa observed the temperature of ordering of Ti and Fe in hematite-ilmenite solutions. It decreases rapidly towards the ilmenite side. It is possible, therefore, that the ordering in artificial samples is imperfect. Have you any idea about the origin of the Néel-point-like anomaly you also observed ?

Mr. Bozorth. — I believe the ordering in the artificial materials is not perfect, even when slowly cooled. The experiments show that slow cooling (ordering) enhances the Néel-point-like anomaly, and this suggests a close connection, about which I have no detailed picture to suggest.

Mr. McGuire. — Did you notice any magnetic field dependance of the susceptibility in the antiferromagnetic materials that you have measured, for example MnF_3 ?

Mr. Bozorth. — No dependence of χ on H was noted in any of the fluorides we investigated except CrF_3, where the ferromagnetism was reported. Linearity was not tested at the lowest temperature where saturation effects might be expected.

Mr. Hulliger. — Must the slight deviation of the spin direction from the ideal crystalline axes in $HoFeO_3$ (and other perovskites) not be caused in fact by a real distorsion of the lattice ? (You have drawn the lattice as ideal).

Mr. Koehler. — Yes. The figure as shown does not clearly display the distorsions. The structure is realy orthorhombic and there are in the structure two sets of non-equivalent oxygen ions.

MESURES DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES DES GALLATES DE TERRES RARES

Par J. COHEN et J. DUCLOZ,
Université de Grenoble, France.

Résumé. — On étudie le paramagnétisme des gallates de terres rares de formule $5Ga_2O_3.3X_2O_3$ où X est une terre rare. Les ions magnétiques des terres rares sont placés dans un puits de potentiel électrique cubique qui lève la dégénérescence d'ordre $2J + 1$. Seuls les niveaux les plus bas sont occupés à basse température. La susceptibilité paramagnétique n'obéit pas à une loi de Curie. Les valeurs expérimentales et théoriques concordent à 3 % près.

Abstract. — We have measured the paramagnetic susceptibility of rare earths gallates of formula $5Ga_2O_3.3X_2O_3$ where X is the rare earth. The magnetic ions are under the influence of a cubic electric field which removes the degeneracy of order $2J + 1$. At low temperatures only the lowest levels are occupied. The paramagnetic susceptibility does not obey a Curie law. Experimental and theoretical values agree within 3 %.

Les gallates de terres rares ont pour formule $5Ga_2O_3.3X_2O_3$ où X est une terre rare. Les ions magnétiques des terres rares sont placés dans un puits de potentiel électrique cubique qui lève la dégénérescence d'ordre $2J + 1$.

Fig. 1.

Ayant a développé la théorie du phénomène. Il a calculé la séparation et la multiplicité des différents niveaux. A haute température, tous les niveaux sont également occupés et le moment effectif est égal au moment calculé par Van Vleck. A basse température, seuls les plus bas niveaux sont occupés. Il leur correspond un moment différent de l'ensemble et on doit observer à basse température un changement de pente dans la représentation $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$.

Les mesures ont porté sur des gallates de praséodyme, néodyme, ytterbium, samarium, erbium. Elles ont été effectuées à l'aide d'une balance de translation d'un type nouveau adapté aux basses températures. La balance est constituée d'une longue tige verticale en constantan de 70 cm de longueur. La stabilité nécessaire à l'ensemble est assurée par un entretoisement triangulaire soli-

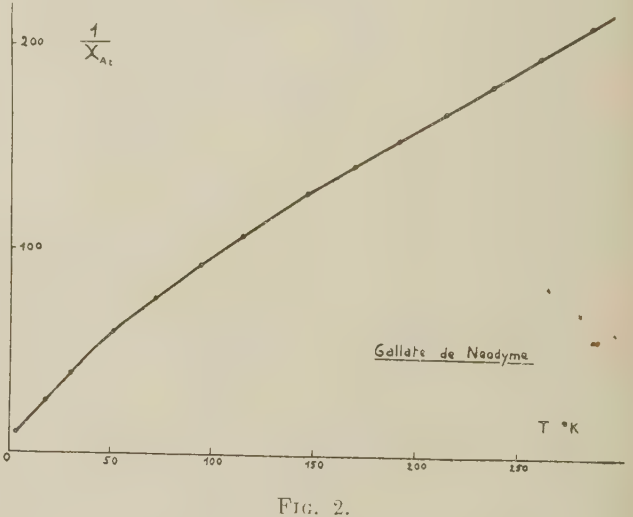


Fig. 2.

daire de l'extrémité supérieure. L'échantillon est placé au bas de la tige, à proximité d'un thermomètre à résistance de platine. L'ensemble de la balance est suspendu par cinq fils entretoisés.

On utilise une méthode de zéro. La force d'attraction horizontale est compensée par un système électromagnétique. Le zéro est repéré à l'aide d'un condensateur variable dont une des armatures est solidaire du pendule. Le condensateur est introduit dans un pont de Sauty. Tout déplacement du pendule déséquilibre le pont. Enfin, une cloche coiffe l'ensemble de la balance et permet d'opérer

en atmosphère contrôlée. Une double paroi à vide réglable isole la substance du liquide réfrigérant et permet une variation continue de la température.

La forme compacte de la balance permet un allègement extrême et l'augmentation de la sensibilité. Nous avons pu atteindre, avec une balance allégée de 1,5 g une sensibilité de l'ordre de 5.10^{-11}.

La mesure de la variation de la susceptibilité avec la température de l'alun de chrome permet d'étalonner le thermomètre à résistance de platine. Au-dessous de 20 °K, les températures sont mesurées par la tension de vapeur de l'hydrogène ou de l'hélium.

Dans le tableau ci-joint nous portons les valeurs des constantes de Curie atomiques expérimentales et celles calculées par Ayant. L'accord est d'autant meilleur que les niveaux sont plus écartés. Il est par suite nécessaire que le nombre quantique J soit petit. On obtient un très bon accord dans le cas de l'ytterbium et du praséodyme. Dans le cas du néodyme les niveaux sont plus rapprochés et l'accord se révèle moins bon. Enfin, dans le cas de l'erbium $J = \frac{15}{2}$ et les niveaux sont très nombreux et très rapprochés. Conformément aux prévisions, le changement de pente est très peu marqué

TABLEAU

Constante de Curie		Théorique	Expérimentale
Gallate de praséodyme	Température ordinaire	1,62	1,56
	Basse température	1,03	1,04
Gallate de néodyme	Température ordinaire	1,63	1,64
	Basse température	1,21	0,92
Gallate d'ytterbium	Température ordinaire	2,51	2,35
	Basse température	1,09	1,07

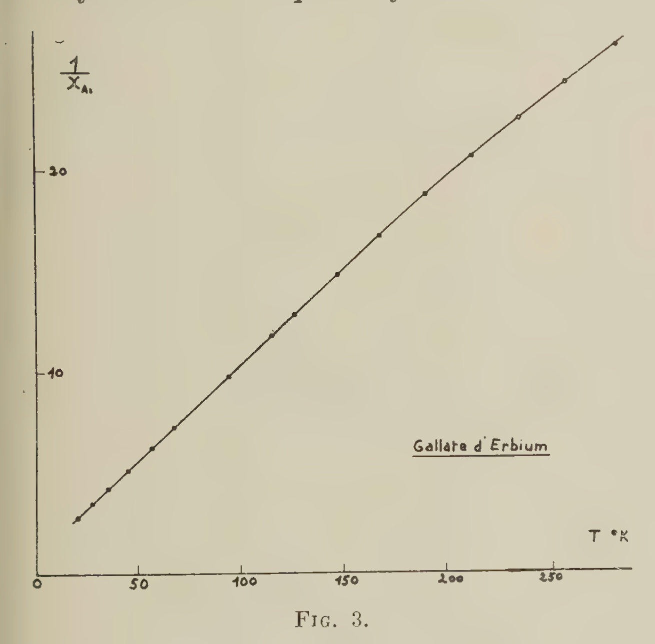


Fig. 3.

DISCUSSION

Mr. Wolf. — Have you considered the relative importance of cubic terms of 6 th degree and those of 4 th degree ? Is there any reason for supposing that one is more important than the other ?

M. Ayant. — Dans le cas de Yb et de Pr le fondamental est seul de sa représentation ; par conséquent ses vecteurs propres sont déterminés uniquement par la symétrie cubique et ne sont pas influencés par la nature exacte du couplage. Il est très probable qu'alors l'effet du terme du 6e ordre est de changer un peu l'écartement des niveaux (sans changer leur hiérarchie) ce qui n'a que peu d'effet.

Au contraire, dans le cas de Nd il y a 2 niveaux, parmi lesquels le fondamental, à appartenir à la même représentation. Dans ce cas, les vecteurs propres dépendent du pourcentage de terme du 6e ordre et la pente à basse température ne peut être prévue exactement par le seul terme du 4e ordre. Effectivement, c'est le seul cas où l'accord de la théorie avec l'expérience soit moins bon. Il est prévu de tenir compte du terme du 6e ordre.

M. Bertaut. — Y-a-t-il une raison théorique à ce que le « blocage des moments » n'ait pas été observé par Cohen dans le cas du gallate d'erbium ?

M. Ayant. — Vu le grand nombre de niveaux, il est impossible sans un calcul fastidieux, de prévoir l'allure de la courbe de susceptibilité.

SUBSTITUTION DANS LES HEXAFERRITES DE L'ION Fe^{3+} PAR Al^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}

Par E. F. BERTAUT, A. DESCHAMPS et R. PAUTHENET,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble, France.
et S. PICKART,
Brookhaven National Laboratories, Upton, U. S. A.

Résumé. — L'aimantation à saturation absolue, les paramètres de la maille et les intensités des raies Debye-Scherrer ont été étudiés dans les composés BaO, (6-x) Fe_2O_3, xM_2O_3 où M = Al, Ga, Cr. On en déduit la répartition préférentielle des atomes M sur les sites cristallographiques $2a$, $2b$, $4f_1$, $4f_2$ et $12k$ du groupe P6/mmc. La diffraction aux neutrons montre que la direction d'anisotropie est selon **c** et confirme parmi les trois arrangements possibles de spin celui proposé par Gorter.

Abstract. — The absolute magnetization, the parameters of the unit cell and the Debye-Scherrer intensities have been studied in the compounds BaO, (6-x) Fe_2O_3, xM_2O_3 where M = Al, Ga, Cr in order to determine the distribution of the M atoms on the crystallographic sites $2a$, $2b$, $4f_1$, $4f_2$ and $12k$ of the space group P6/mmc. Neutron diffraction shows the anisotropy direction to be **c** and confirms the Gorter model, which is one of 3 possible spin arrangements.

Introduction. — La structure de $AO,6Fe_2O_3$ (A = Ba, Sr, Pb ; groupe d'espace D^4_{6h}-$P6/mmc$) a été résolue par Adelsköld [1]. Elle peut être décrite grossièrement comme un empilement de blocs spinelle, soudés entre eux par des couches contenant l'ion A. La maille hexagonale de l'hexaferrite de baryum (**a** = 5,889 Å ; **c** = 23,18 Å) contient deux unités $BaO,6Fe_2O_3$. Les 24 atomes Fe de la maille sont répartis sur 5 sites cristallographiques, notés $2a$, $2b$, $4f_1$, $4f_2$, $12k$ [1]. Les sites $4f_1$ seuls sont tétraédriques ; $2a$, $4f_2$ et $12k$ sont octaédriques. Les octaèdres autour de $4f_2$ possèdent la particularité d'être accolés par paires, ayant une face commune. Enfin l'hexaèdre de coordination des sites $2b$ est formé par 5 atomes d'oxygène aux sommets d'une bipyramide triangulaire.

Au point de vue magnétique, il n'y a que deux sous-réseaux à moments magnétiques antiparallèles que nous désignerons par α et β. D'après Gorter [2], α comprend $2a$, $2b$ et $12k$ tandis que β contient $4f_1$ et $4f_2$. C'est cet arrangement (parmi trois arrangements possibles) que nos expériences de diffraction neutronique confirment. A cause de la très grande anisotropie magnétique, l'aimantation est toujours dirigée selon l'axe **c**, point également confirmé par la diffraction aux neutrons. D'après la théorie du ferrimagnétisme de Néel [3], l'aimantation à saturation σ_0 est par molécule de BaO, (6-x) Fe_2O_3, $x\,M_2O_3$ (M = Al, Ga, Cr)

$$\sigma_0 = \frac{1}{2}\,(2a + 2b + 12k - 4f_1 - 4f_2)\,\mu_B \qquad (1)$$

où les lettres a, b, ... désignent les moments magnétiques moyens sur les sites correspondants. Dans $BaO,6Fe_2O_3$ on a $\sigma_0 = \frac{1}{2}(16\text{-}8)\,5\,\mu_B = 20\,\mu_B$ (obs. 20,6 μ_B).

Mesures magnétiques. — Les aimantations σ_T ont été mesurées dans des champs progressivement croissants jusqu'à 20 000 Oe et aux températures de 2,6 °K, 4,2 °K, 20,4 °K et à la température ordinaire. Pour obtenir la valeur de l'aimantation à saturation absolue, $\sigma(H, T)$ est extrapolée vers les champs infinis et au zéro absolu. En raison de la très grande anisotropie, les substances étudiées se saturent difficilement. Nous pensons cependant que l'erreur maximum sur σ_0 ne dépasse pas 4 %.

Le graphique, figure 1, montre la variation de σ_0 par molécule de BaO, (6-x) Fe_2O_3, xCr_2O_3 en

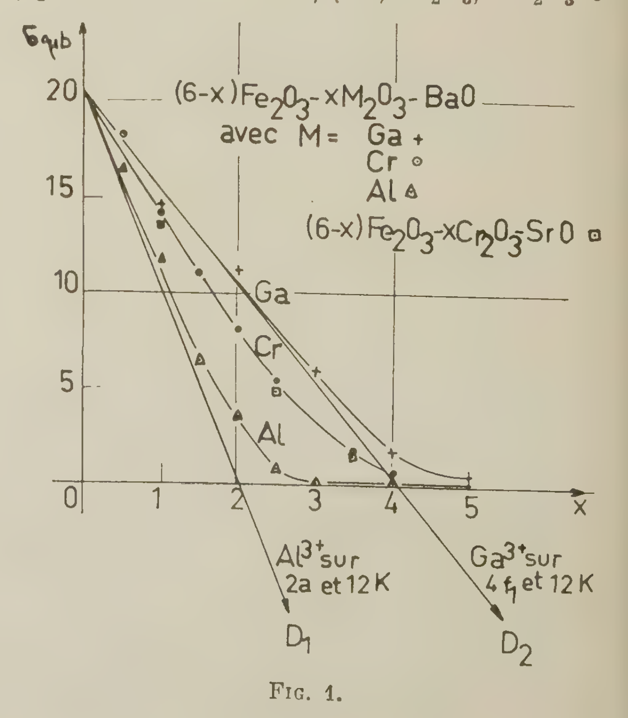


Fig. 1.

fonction de x. On remarque que dans tous les cas σ_0 décroît avec x ce qui exclut la possibilité d'une substitution dans le seul sous-réseau β ; car la saturation σ_0 augmenterait alors. La diminution de l'aimantation σ_0 quand M = Al ou Cr indique une substitution initiale dans le sous-réseau α. La décroissance plus lente de σ_0 pour M = Ga implique une substitution simultanée sur les deux sous-réseaux α et β. Les droites D_1 et D_2, calculées pour les répartitions initiales des ions M = Al ou Ga que l'on déduit des mesures d'intensités aux rayons-X (voir plus loin) se confondent avec les tangentes à l'origine aux courbes expérimentales [4].

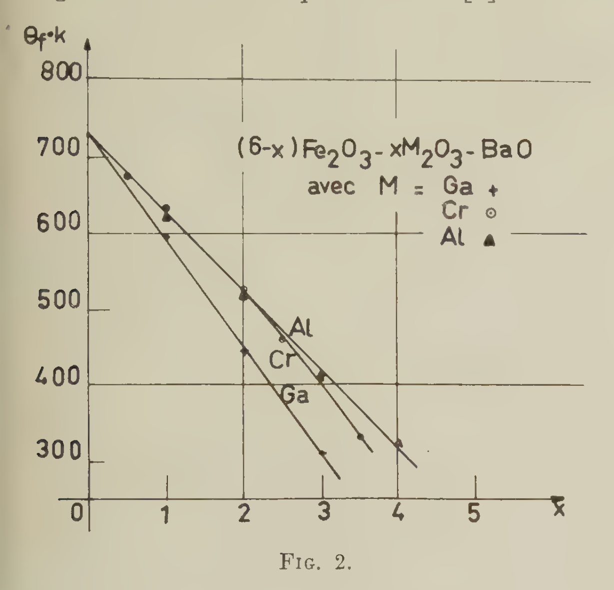


Fig. 2.

La figure 2 représente les variations des points de Curie en fonction de x pour les corps BaO, (6-x) Fe_2O_3, x M_2O_3 (M = Al, Ga, Cr).

Mesures des Paramètres a et c. — Comme les figures 3 et 4 le montrent, **a** et **c** varient linéairement

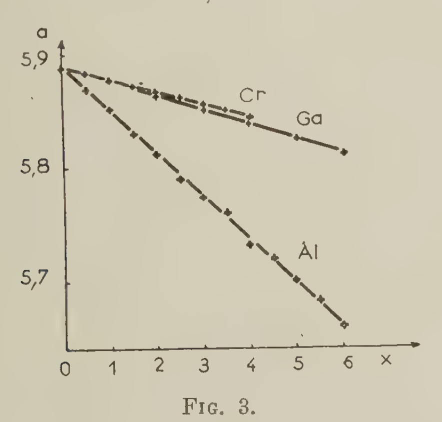


Fig. 3.

en fonction de x à partir des valeurs initiales **a** = 5,889 Å, **c** = 23,182 Å de BaO,6Fe_2O_3 jusqu'aux valeurs finales **a** = 5,66 Å, **c** = 22,285 Å de BaO,6Al_2O_3 ; **a** = 5,818 Å, **c** = 23,00 Å de BaO,6 Ga_2O_3 et enfin **a** = 5,844 Å, **c** = 22,82 Å de la phase limite BaO,2Fe_2O_3, 4Cr_2O_3. Le plus petit ion Al^{3+} provoque naturellement la plus forte chute de paramètres. La décroissance de **c** est toujours plus grande en valeur absolue que celle de

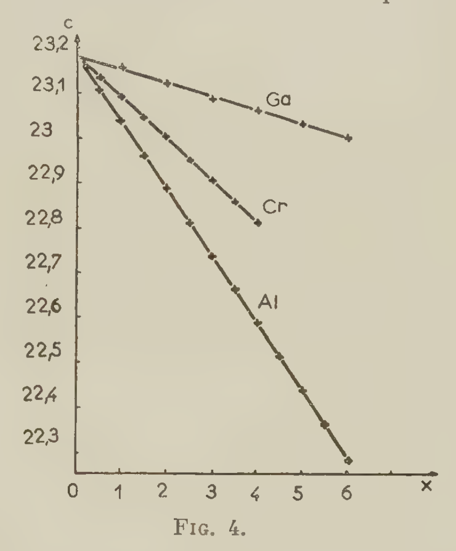


Fig. 4.

a, fait normal dans une structure où **c** ≫ **a**. Les variations relatives Δ**a**/**a** et Δ**c**/**c** ne sont égales que pour M = Al. Alors que **a** diminue conformément à la légère différence des rayons ioniques de Cr et de Ga (r(Ga) = 0,62 Å, r(Cr) = 0,64 Å), la décroissance de **c**, par contre, est bien plus rapide pour Cr que pour Ga, ce qui indique une préférence pour des sites cristallographiques différents.

Mesures des intensités aux rayons-X. — Les raies Debye-Scherrer d'indices 110, 008, 112 et 107 sont très rapprochées, mais séparables avec une bonne technique de focalisation. Leurs intensités dépendent peu des positions d'oxygène et sont très sensibles aux variations d'occupation des sites. L'analyse des intensités se fait selon les mêmes principes [5] qui ont guidé la détermination de la répartition des cations dans les ferrites spinelles. Le facteur de structure $F_x(hkl)$, relatif à la raie (hkl) du composé BaO, (6-x)Fe_2O_3, $x$$M_2O_3$ est représenté sous la forme

$$F_x(hkl) = F_0(hkl) + D.Q_x(hkl). \qquad (2)$$

Ici $F_0(hkl)$ est le facteur de structure de la maille de BaO,6Fe_2O_3, $D = f(M) - f(\mathrm{Fe})$ est la différence des facteurs atomiques de M et de Fe, enfin Q_x est une fonction dépendant uniquement des sites occupés par les ions M. On a :

$$Q_x = 4x(p_a\,A/2 + p_b\,B/2 + p_{f1}\,F_1/4 + p_{f2}\,F_2/4 + p_k\,K/12) \qquad (3)$$

$A, B,\dots$ sont les facteurs de structure trigonométriques des sites $2a$, $2b$,... ; p_a, p_b,... sont les probabilités d'occupation de ces sites par les ions M.

On a tenu compte des corrections de dispersion dues aux électrons K dans Fe et Ga et aux électrons L dans Ba. L'utilisation de la dispersion anomale permet d'accroître D et d'améliorer la précision. Le tableau I représente les rapports des intensités $I(hkl)(= p\ F_s^2(hkl)$; p = multiplicité du plan $hkl)$ observées et calculées pour les deux cas suivants *a*) répartition au hasard de M sur tous les sites, *b*) répartition se rapprochant le mieux des intensités observées (dernière colonne).

TABLEAU I

MESURES D'INTENSITÉS ET RÉPARTITION DES IONS

COMPOSÉ	I(110)/I(008) OBS.	I(110)/I(008) CALC. *a*) *	I(110)/I(008) CALC. *b*) **	I(008)/I(112) OBS.	I(008)/I(112) CALC. *a*) *	I(008)/I(112) CALC. *b*) **	I(107)/I(112) OBS.	I(107)/I(112) CALC. *a*) *	I(107)/I(112) CALC. *b*) **	RÉPARTITION *b*) **
BaO, $6Fe_2O_3$	2,9	2,72		1,4	1,4		7,6	8,0		
BaO, $5Fe_2O_3$, Al_2O_3	3,16	2,72	3,11	0,91	1,29	0,96	—	—		2 Al en $2a$ 2 Al en $12k$
BaO, $3Fe_2O_3$, $3Al_2O_3$	5,55	2,65	5,9	0,65	1,55	0,56	5,9	4,76	6,06	2 Al en $2a$ 9 Al en $12k$ 1 Al en $4f_1$
BaO, $5Fe_2O_3$, Ga_2O_3	2,5	2,71	2,33	1,75	1,55	1,92	11,8	9,8	11,4	1 Ga en $4f_1$ 3 Ga en $12k$
BaO, $3Fe_2O_3$, $3Ga_2O_3$	2,9	2,7	2,5	4,0	1,87	4,9	—	—	—	3 Ga en $4f_1$ 6 Ga en $12k$ 2 Ga en $2a$ 1 Ga en $4f_2$

Radiation du cobalt partout sauf pour BaO, $5Fe_2O_3$, Al_2O_3 (radiation du fer).

a) * Répartitions au hasard.
b) ** Répartitions de la dernière colonne.

Conclusions. — 1) Al. — L'ion Al^{3+} va d'abord dans les sites $2a$ et $12k$ avec une nette préférence pour $2a$. Lorsque 50 % de Fe sont substitués, la répartition s'accordant le mieux avec les intensités observées est 2Al en $2a$, 9 Al en $12k$ et 1 Al en $4f_1$.

2) Ga. — Une répartition au hasard sur les sites $4f_1$, tétraédriques et $12k$ octaédriques, fournit un accord légèrement meilleur avec les intensités observées dans BaO,$5Fe_2O_3$, Ga_2O_3 qu'une répartition au hasard sur tous les sites. Quand 50 % de Fe sont substitués par Ga, la répartition suivante 3 Ga en $4f_1$, 6 Ga en $12k$, 2 Ga en $2a$, 1 Ga en $4f_2$ est en assez bon accord avec les intensités observées.

3) Cr. — Nous avons renoncé aux mesures

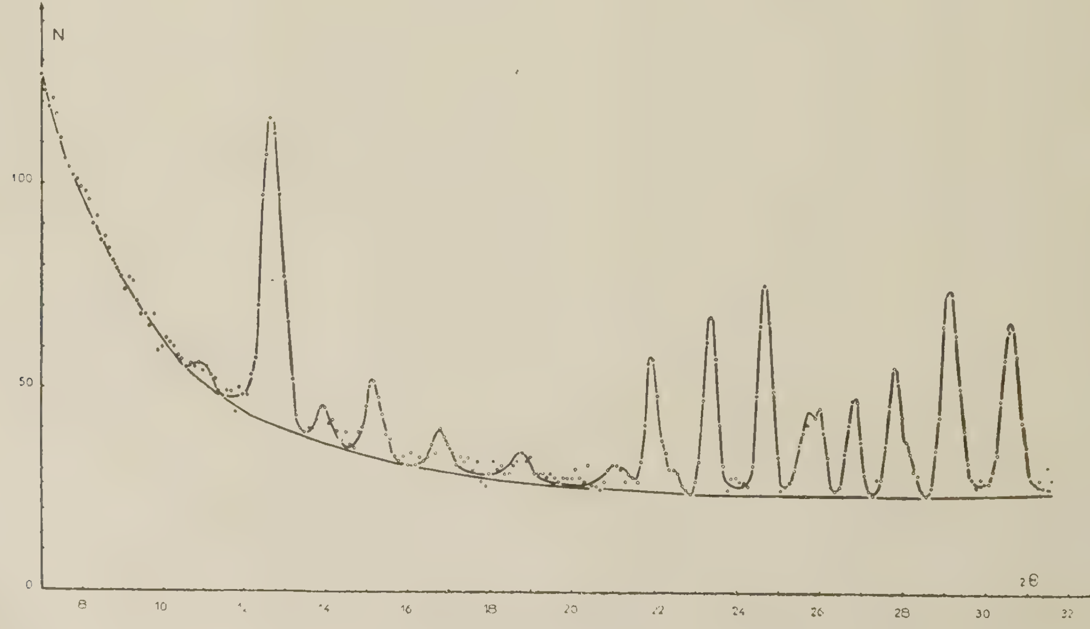


FIG. 5.

d'intensités aux rayons-X à cause de la très faible différence D des pouvoirs diffusants de Fe et Cr (aux radiations du cobalt et du fer). L'étude par diffraction des neutrons a été faite sur les corps isomorphes SrO, (6-x) Fe_2O_3, xCr_2O_3 ($x = 0$, 1 et 3).

Mesures par diffraction neutronique. — Cette partie de l'étude a été effectuée au laboratoire du Dr R. Nathans à l'aide du réacteur de Brookhaven. Les résultats expérimentaux ne sont pas encore complètement dépouillés. En particulier, le raffinement des positions d'oxygène n'est pas encore terminé. Nous communiquons ici quelques résultats préliminaires.

La figure 5 représente un enregistrement effectué sur un échantillon cylindrique de SrO,6Fe_2O_3, à la température ordinaire. Les enregistrements de SrO,5Fe_2O_3,Cr_2O_3 et de SrO,3Fe_2O_3, 3Cr_2O_3, effectués également à la température ordinaire n'en diffèrent que par des variations d'intensités.

La première raie, visible sur la figure 5 (faible ; $2\theta = 11{,}2°$) a pour indices (004). La deuxième raie (très forte) est due à la superposition des réflexions (100) et (101). C'est la plus forte raie d'origine magnétique du diagramme (la composante magnétique de toute autre raie est inférieure à 0,1 . I(100 ; 101)). Les deux dernières raies (fortes) du diagramme, correspondant aux indices (205) et (206) sont surtout d'origine nucléaire. Notre discussion utilisera principalement les intensités de ces raies.

Mesures magnétiques, paramètres. — Les saturations à 16 °C et au zéro absolu (valeurs extrapolées) et les paramètres mesurés aux rayons X figurent dans le tableau II.

TABLEAU II

		SrO, 6Fe_2O_3 (1)	SrO, 5Fe_2O_3, Cr_2O_3 (2)	SrO, 3Fe_2O_3, 3Cr_2O_3 (1)
Paramètres en Å	a	5,864	5,857	5,844
	c	23,031	22,94	22,77
Saturation magn. σ_0 en μ_B par mol.		20,6	14,0	3,2
σ (16 °C)		13,69	9,44	1,3
$r_M = \sigma_0/\sigma$ (16 °C)		0,67	0,674	0,41
r_N (*)		0,70	0,64	0,43

(1) $\lambda_N = 1.12$ Å.
(2) $\lambda_N = 1.06$ Å.
(*) r_N est le rapport σ_0/σ (16 °C) déterminé aux neutrons.

Arrangement des spins et anisotropie. — On peut imaginer trois arrangements de spin (cf. tableau III) qui donnent lieu à la même saturation absolue par mol. de SrO,6Fe_2O_3. L'arrangement I a été préconisé par Gorter [2].

La composante magnétique de l'intensité, soit $I_M(hkl)$ peut être décrite par :

$$I_M(hkl) = q^2 A \quad (4)$$

où :

$$q^2 = 1 - (\mathbf{u}.\mathbf{h}/|\mathbf{h}|)^2 \quad (5)$$

est un facteur d'orientation. $\mathbf{u}$ est un vecteur unitaire, ayant la direction des moments magnétiques, $\mathbf{h}$ est le vecteur de composantes hkl. Si toutes les directions étaient permises aux moments magnétiques, on aurait $\langle q^2 \rangle = 2/3$. Dans les trois arrangements possibles figurant au tableau III,

TABLEAU III

Arrangement des spins

	$2a$	$2b$	$12k$	$4f_1$	$4f_2$
Hypothèse I	↑	↑	↑	↓	↓
Hypothèse II	↓	↓	↑	↑	↓
Hypothèse III	↓	↓	↑	↓	↑

les raies $(00l)$ et en particulier la raie (004) auraient alors une forte composante magnétique. Le fait que les raies $(00l)$ se réduisent à leur composante nucléaire prouve que $q^2(00l) = 0$, c'est-à-dire que les spins sont figés dans la direction de l'axe hexagonal. On a ici :

$$q^2 = 1 - l^2 d(hkl)^2/c^2. \quad (6)$$

En première approximation les intensités des raies peuvent être représentées par :

$$I(hkl) = I_N + r^2 I_M. \quad (7)$$

Ici I_N est la composante nucléaire, I_M la composante magnétique à 0 °K ; r est le rapport saturation à 16 °C/saturation absolue :

$$r = \sigma(16\ °C)/\sigma_0. \quad (8)$$

Pour décider entre les trois hypothèses possibles du tableau III, on adopte pour r la valeur mesurée magnétiquement ($r = 0{,}66$) et on calcule le rapport d'intensités :

$$s = I(100, 101)/I(205). \quad (9)$$

On trouve s(I) = 1,61 ; s(II) = 0,63 ; s(III) = 0,25. La valeur expérimentale de s étant 1,77, c'est l'hypothèse I qui se trouve vérifiée.

Saturation magnétique. — Sachant que l'arrangement I du tableau III est seul acceptable, on peut considérer le degré de saturation r comme inconnu et le préciser grâce à la connaissance du rapport expérimental s(9). On trouve alors $r = 0,70$, valeur un peu supérieure à celle mesurée magnétiquement ($r = 0,66$). La raison peut être due à des difficultés de mesure, mais aussi au caractère approché de (7), ((7) suppose que la variation thermique du moment magnétique est la même pour chaque sous-réseau).

Répartition des ions dans $SrO,5Fe_2O_3$, Cr_2O_3 et dans SrO, $3Fe_2O_3$, $3Cr_2O_3$. — Sachant que Cr n'occupe que des sites octaédriques (cela s'accorde bien avec l'existence d'une substitution limite max. correspondant à la formule : $SrO,4Cr_2O_3$, $2Fe_2O_3$), nous avons étudié 2 hypothèses.

Hyp. 1. — Les atomes Cr vont au hasard sur les sites $2a$ et $12k$ (sites octaédriques du sous-réseau α).

Hyp. 2. — Les atomes Cr vont au hasard sur les sites $2a$, $12k$ et $4f_2$ (sous-réseaux α et β).

Les raies (205) et (206) sont bien résolues et possèdent des composantes magnétiques négligeables. Leur rapport d'intensité (cf. tableau IV) favorise l'équipartition sur les sites $2a$ et $12k$ dans $SrO,5Fe_2O_3$, Cr_2O_3 et l'équipartition sur tous les sites octaédriques $2a$, $12k$ et $4f_2$ dans SrO, $3Fe_2O_3$, $3Cr_2O_3$.

TABLEAU IV

Répartitions des ions Cr dans SrO, $(6\text{-}x)$ Fe_2O_3, xCr_2O_3

	I(205)/I(206) (*) SrO, $5Fe_2O_3$, Cr_2O_3	Calculé et observé dans SrO, $3Fe_2O_3$, $3Cr_2O_3$
Hypothèse 1	1,355	1,709
Hypothèse 2	1,24	1,26
Valeur observée	1,4	1,28
Conclusion	équipartition sur $2a$ et $12k$	équipartition sur $2a$, $4f_2$ et $12k$

(*) $I(hkl) = p.F^2(hkl)/\sin\theta \sin 2\theta$.

Saturation magnétique. — Le rapport de saturation r (8) que l'on déduit pour ces répartitions à partir des mesures de s (9) est $r = 0,64$ dans $SrO,5Fe_2O_3,Cr_2O_3$ et $r = 0,43$ dans $SrO,3Fe_2O_3$, $3Cr_2O_3$; les rapports correspondants, tirés des mesures magnétiques sont respectivement $r = 0,67$ et $r = 0,40$. Il semble donc y avoir un bon accord entre les mesures magnétiques et aux neutrons. Il faut remarquer cependant que cet accord n'est qu'apparent. En effet, les saturations théoriques à 0 °K seraient d'après (1) égales à 16 et à 10 magnétons de Bohr pour les répartitions trouvées dans $SrO,5Fe_2O_3,Cr_2O_3$ et $SrO,3Fe_2O_3$, $3Cr_2O_3$ alors que celles résultant de mesures magnétiques sont systématiquement inférieures, soit de 14 et de 3,2 μ_B respectivement.

Si l'on admettait l'hypothèse du renversement de spin de Cr, avancée par McGuire et Greenwald [16], Nathans et Pickart [7], il suffirait que 0,67 resp. 3,4 Cr sur les sites $2a$ et $12k$ renversent leurs spins pour abaisser les saturations calculées aux valeurs expérimentalement observées.

Admettant les répartitions trouvées et le renversement de spins de Cr, nous trouvons de nouveaux rapports de saturation $r' = 0,65$ pour $SrO,5Fe_2O_3$, Cr_2O_3 et $r' = 0,51$ pour $SrO,3Fe_2O_3$, $3Cr_2O_3$. Ces nombres ne peuvent ni confirmer ni infirmer la séduisante hypothèse du renversement de spins. Nous nous proposons d'étudier la variation thermique de l'intensité magnétique I(100 ; 101) pour élucider ce point.

Il est assez remarquable que dans tous les cas étudiés, les ions Al, Ga et Cr montrent initialement peu de tendance à occuper les sites $2b$ à 5 voisins et les sites $4f_2$ octaédriques. Les octaèdres autour de $4f_2$ ont des faces communes ce qui en vertu des règles de Pauling les rend énergétiquement peu favorables à être occupés par des ions plus ioniques ou plus petits que Fe^{3+}.

L'un de nous (E. F. B.) tient à remercier le Pr Goudsmit pour avoir rendu possible un séjour d'études à Brookhaven et le Dr R. Nathans pour l'hospitalité de son laboratoire.

RÉFÉRENCES

[1] Adelsköld (V.), *Ark. Kemi Min. Geol.*, 1938, **12** A, n° 29, 1.
[2] Gorter (E. W.), *Thèse*, Leyde, 1954.
[3] Néel (L.), *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[4] Mones (A. H.) et Banks (E.), *J. Phys. Chem. Sol.*, 1958, **4**, 217, ont publié une étude magnétique, faite à 78 °K. Leurs résultats, bien que qualitatifs s'accordent dans les grandes lignes avec les nôtres, plus précis. Nos résultats sur la substitution de l'ion Al sont également en accord avec les observations déduites de mesures de saturation magnétique par R. M. Bozorth (Colloque de Grenoble, 1958) et par Ch. Guillaud et G. Villers (*C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2817).
[5] Bertaut (F.), *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 213 et **231**, 88.
[6] McGuire (T. R.) et Greenwald (S. W.), Congrès Int. Phys. État Solide, Bruxelles, 2 au 7 juin 1958.
[7] Nathans (R.) et Pickart (S.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1958, Ser. II, 3, n° 13, sous presse.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 20, FÉVRIER-MARS 1959, PAGE 409

THE MAGNETOCRYSTALLINE ANISOTROPY OF GALLIUM AND ALUMINIUM SUBSTITUTED MAGNETITE

By R. F. PEARSON,
Mullard Research Laboratories. Salfords, Surrey, England.

Résumé. — Les valeurs de la constante d'anisotropie K_1 ont été mesurées de 120 °K à 400 °K par la méthode de torsion, pour sept cristaux de magnétite substituée par du gallium ou de l'aluminium. La distribution ionique de ces cristaux a été déterminée avec soin à l'aide d'autres mesures, physiques et chimiques, et une analyse préliminaire des résultats a été faite, afin de décider de l'importance relative des mécanismes qui contribuent à la variation anormale de l'énergie d'anisotropie de la magnétite.

Abstract. — Values of K_1, the first order anisotropy constant, have been measured by torque methods from 120 °K to 400 °K for seven crystals of gallium or aluminium substituted magnetic. The ionic distribution in these crystals has been carefully determined from other physical and chemical measurements and a preliminary analysis has been made of the results to decide the relative importance of the mechanism contributing to the anomalous variation of the anisotropy energy in magnetic.

Introduction. — In recent years several mechanisms have been proposed to explain the observed anisotropy energies in ferrites. The relative importance of the three principal mechanisms, dipole-dipole interaction, anisotropic exchange interaction, and interaction between the individual magnetic ions and the crystalline electric field, has been investigated by Yosida and Tachiki (1957) and Wolf (1958) for Ni, Co, Fe and Mn-ferrites, although the lack of suitable experimental data on stoichiometric ferrite crystals makes any exact comparison with theory very difficult. The aim of the present work was to study the origin of the magnetocrystalline anisotropy in magnetite (Fe_3O_4) as this shows a rather anomalous variation with temperature. Previous workers (Bickford (1950)) have reported that the first order anisotropy constant K_1 is negative at 300 °K, passes through zero at about 130 °K (the easy direction of magnetization changes from [111] to [100]) and at 119 °K a crystallographic transition occurs, the crystal symmetry reducing from cubic to orthorhombic owing to the long range ordering of ferric and ferrous ions on the octahedral lattice sites, e.g. Verwey and Haayman (1941). Bickford (1957) has shown from anisotropy measurements on cobalt substituted magnetite that the change in sign of K_1 in magnetite is not due to the presence of cobalt impurity and one might therefore assume the change is caused by short range ordering of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions at temperatures above the transition point. However Rado (1958) has measured the anisotropy constants of some mixed crystals of magnesium ferrite and magnetite and suggests that the Fe^{3+} ions give contributions of opposite sign to the anisotropy depending on whether they occupy the tetrahedral or the octahedral sites, thus providing support for the crystal field theory which predicts similar results according to Yosida and Tachiki (1957). In this paper results are presented of anisotropy measurements made on substituted single crystals of magnetite of nominal composition $Ga_xFe_{3-x}O_4$ (where $x = .08, .14, .27, .36$) and $Al_yFe_{3-y}O_4$ (where $y = .10, .21$). Substitutions of gallium and aluminium were chosen because of their tendency to

TABLE I

Type of crystal	Chemical Analysis	Lattice constant	Resistivity	Temperature Transition
M1	$Fe^{2+}_{.969}Fe^{3+}_{2.021}O_4$	8.396 ± .005 Å	5 × 10^{-3} ohm cm	114 °K
MGa1	$Fe^{2+}_{.956}Fe^{3+}_{1.953}Ga^{3+}_{.077}O_4$	8.393 ± .005 Å	7 × 10^{-3} ohm cm	107 °K
MGa2	$Fe^{2+}_{.943}Fe^{3+}_{1.894}Ga^{3+}_{.144}O_4$	8.390 ± .005 Å	10^{-2} ohm cm	—
MGa3	$Fe^{2+}_{.934}Fe^{3+}_{1.769}Ga^{3+}_{.273}O_4$	8.388 ± .005 Å	1.2 × 10^{-2} ohm cm	—
MGa4	$Fe^{2+}_{.918}Fe^{3+}_{1.699}Ga^{3+}_{.356}O_4$	8.385 ± .005 Å	1.5 × 10^{-2} ohm cm	—
MAl1	$Fe^{2+}_{.946}Fe^{3+}_{1.931}Al^{3+}_{.105}O_4$	8.378 ± .005 Å	9 × 10^{-3} ohm cm	< 80 °K
MAl2	$Fe^{2+}_{.985}Fe^{3+}_{1.806}Al^{3+}_{.210}O_4$	8.374 ± .005 Å	1 × 10^{-2} ohm cm	

occupy preferentially the tetrahedral or octahedral sites respectively and thus should enable the effect of Fe^{3+} ions on the different sites to be studied separately to see is they are in fact responsible for the anomalous variation of the anisotropy energy in magnetite.

Preparation and analysis of crystals. — Large single crystals (about 4 cm long by 1 cm diameter) of composition $Ga_xFe_{3-x}O_4$ and $Al_yFe_{3-y}O_4$ have been grown from the melt by other workers in these laboratories using the method described by Smiltens (1952). Starting materials were high purity oxides (specpure), containing less than .001 % cobalt impurity. Representative slices of each crystal were chemically analysed, and the crystal lattice constants determined from x-ray powder photographs. The specimens used in the present investigation were taken from slices adjacent to parts for which the chemical analysis was known and were ground into the shape of small spheres (about 1.5 mm diameter) using standard techniques e.g. Bond (1951). The spheres were then transferred to thin glass rods in the appropriate crystallographic orientation as determined by X-ray back-reflexion Laue photographs, Details of the chemical composition of the samples are given in table I. The volume of the specimens was determined from the measured weight and values of the X-ray density calculated from the chemical analysis and the lattice constant. It can be seen from table I that in M1, nominally a magnetite composition, the ratio of trivalent to divalent iron is slightly greater than two, which indicates the presence of octahedral vacancies. According to Verwey and Haayman (1941) this would tend to depress the temperature at which the transition occurs in magnetite. Measurements of the initial permeability on single crystal toroids cut from the same crystals as M1 and MGa1 showed transitions at 114 °K and 107 °K respectively compared with the value of 119 °K for stoichiometric magnetite. For a crystal of composition MAl1 the transition was not detected at temperatures down to 80 °K, confirming that Al^{3+} ions tend to occupy the octahedral sites preferentially and thus suppress the long range ordering of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions. Further information on the chemical composition of the crystals was gained from some preliminary measurements of resistivity on the original single crystal ingots, The values of the resistivity at room temperature are shown in table I.

Anisotropy measurements. — The anisotropy constants were measured by the torque method. For a cubic crystal magnetized to saturation in a (100) plane the torque is given by :

$$L_{100} = - (K_1 \sin 4\theta)/2$$

where K_1 is the first order anisotropy constant and θ is the angle between the direction on magnetization and the [100] direction.

The crystals were mounted such that the direction of magnetization could be rotated in the (100) plane and the torque curves measured using the apparatus shown in figure 1. In order that a

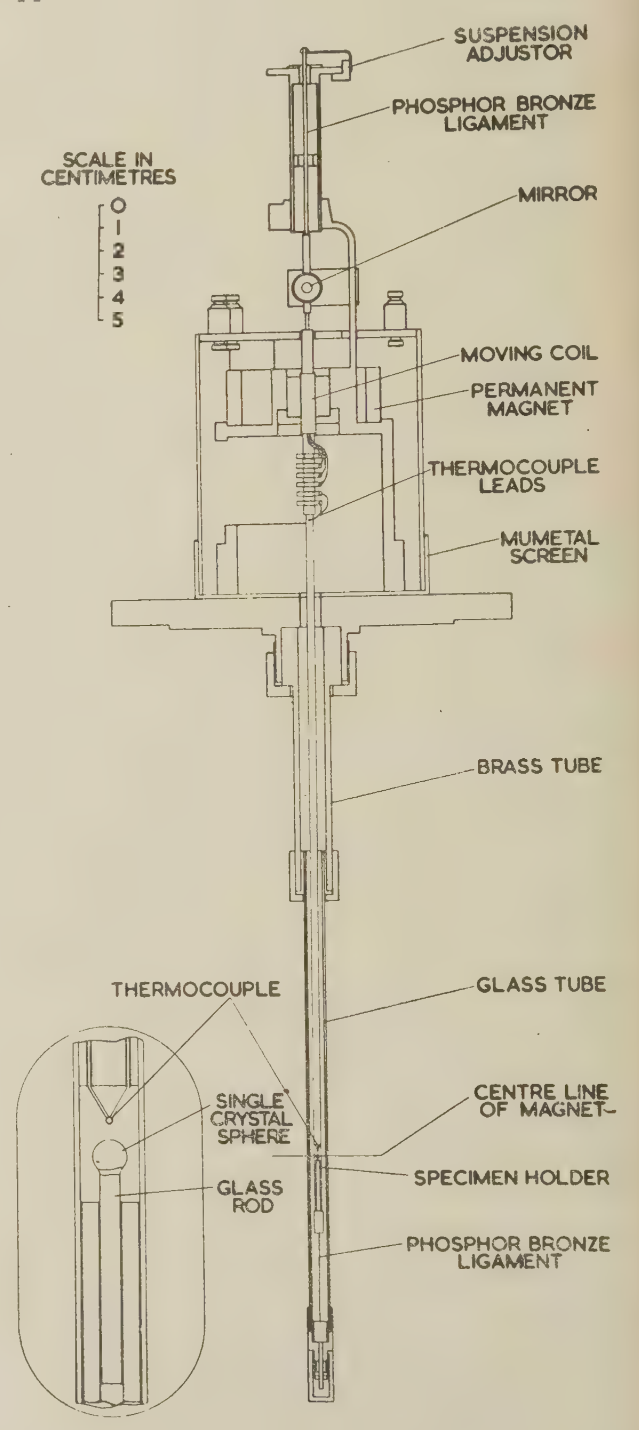


Fig. 1. — Torque Magnetometer.

large number of measurements could be made over a wide temperature range the equipment was made automatic in operation such that the torque curves were plotted directly on an X-Y recorder, in a manner similar to that described by Penoyer (1956). Torques in the range 0-500 dyne cm could be measured to an accuracy of 1 dyne cm. The apparatus allowed calibration with the specimen *in situ* and at all temperatures. Fuller details of the equipment will be described elsewhere. The values of K_1 were determined from the peak heights of the torque curves. Some preliminary measurements were made of torque curves in a (110) plane, which required a Fourier analysis to determine the values of K_1 and K_2 owing to the presence of an additional sin2θ component presumably due to a shape effect in the sample. All the measurements were made in magnetizing fields of 12,000 oersteds and by suitable methods of cotrolling the temperature of the specimens torque curves were measured at 15 °K intervals over the temperature range 120 °K-400 °K.

Experimental results. — The experimental values of K_1 are plotted against temperature for the crystals M1, MGa1, MGa2, MGa3, MGa4 in figure 2 and the crystals M1, MAl1, MAl2 in figure 3. The experimental error in K_1 is thought to be less than 1.5×10^3 ergs/cc, although difficulties in temperature control may introduce

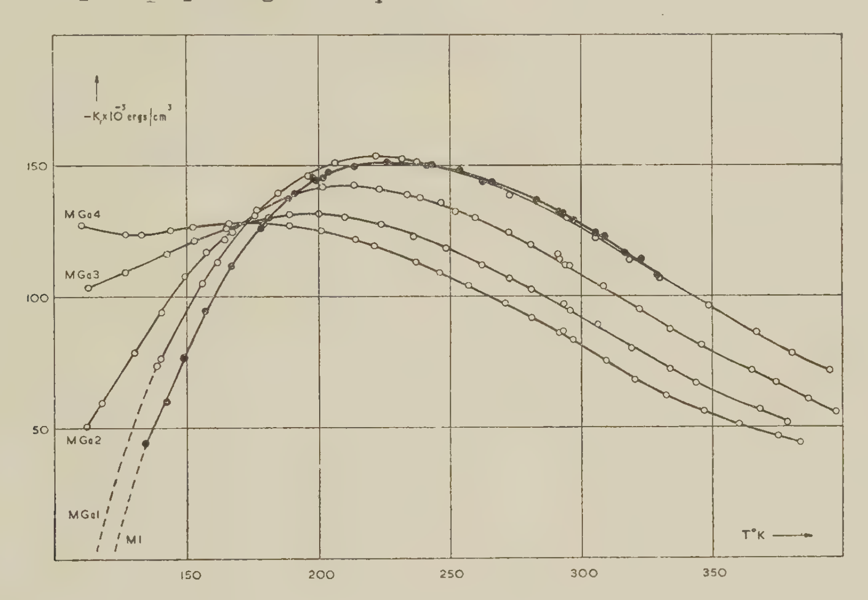


Fig. 2. — K_1 vs T for gallium substituted crystals.

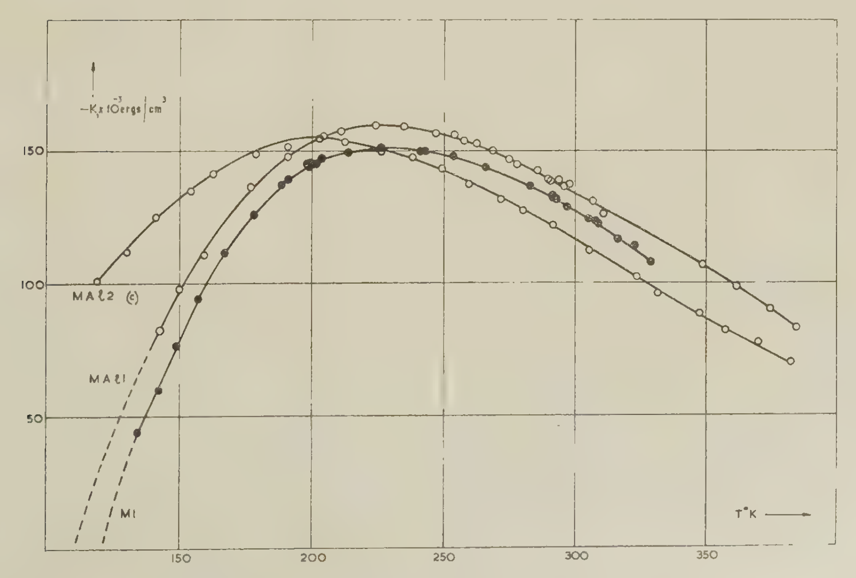


Fig. 3. — K_1 vs T for aluminium substituted crystals.

errors of up to 3 °K in the points plotted below 150 °K. The value of K_1 at 300 °K for the crystal M1 was -12.8×10^4 ergs/cc compared with the value of -13.1×10^4 ergs/cc reported by Bickford (1957) for stoichiometric magnetite. The effect of increasing substitutions in magnetite is seen to lower the temperature at which $|K_1|$ passes through a maximum from 230 °K for M1 to 170 °K for MGa4. Similar behaviour in a single crystal of magnetite containing 50 % of magnesium ferrite has been found by Rado (1958) the value of $|K_1|$ showing a maximum at 180 °K. In order to determine the distribution of the magnetic ions between the tetrahedral and octahedral sites, measurements of the saturation magnetization at low temperatures have been made by Dr. F. W. Harrison of these laboratories. The extrapolated values of the magnetic moment are shown in table 2 together with the probable ionic distribution corresponding to these values using the theory of ferrimagnetism due to Néel (1948). Further saturation magnetization measurements are being carried out on all the samples over the whole temperature range up to the Curie point. Finally it should be pointed out that further anisotropy measurements are being made on crystal compositions containing aluminium as a crystal of nominal composition MAl2 was found to exhibit rather unusual behaviour. The torque curves were found to vary with applied field, the torque decreasing in fields above 10,000 oersteds. The results plotted for MAl2 in this paper were obtained from a specimen which gave normal torque curves, the torque remaining constant in fields above 8,000 oersteds.

TABLE 2

Crystal	Magnetic moment in Bohr magnetons extrapolated to 0 °K	Probable Ionic Distribution
—	—	—
M	4.05	$Fe^{3+}_{1.00}[Fe^{2+}_{0.969}Fe^{3+}_{1.021}]O_4$
MGa1	4.13	$Ga^{3+}_{.048}Fe^{3+}_{.952}[Fe^{2+}_{.956}Fe^{3+}_{1.001}Ga^{3+}_{.029}]O_4$
MGa2	4.47	$Ga^{3+}_{.116}Fe^{3+}_{.884}[Fe^{2+}_{.943}Fe^{3+}_{1.010}Ga^{3+}_{.028}]O_4$
MGa3	4.74	$Ga^{3+}_{.209}Fe^{3+}_{.791}[Fe^{2+}_{.938}Fe^{3+}_{.977}Ga^{3+}_{.064}]O_4$
MGa4	4.94	$Ga^{3+}_{.271}Fe^{3+}_{.729}[Fe^{2+}_{.918}Fe^{3+}_{.970}Ga^{3+}_{.085}]O_4$
MAl1	3.76	$Al^{3+}_{.026}Fe^{3+}_{.974}[Fe^{2+}_{.946}Fe^{3+}_{.957}Al^{3+}_{.079}]O_4$
MAl2	3.54	$Al^{3+}_{.052}Fe^{3+}_{.948}[Fe^{2+}_{.984}Fe^{3+}_{.854}Al^{3+}_{.157}]O_4$

FIG. 4. — K_1 vs T for substituted magnetite crystals.

Discussion of results. — In figure 4 the variation of K_1 with temperature is shown for all the samples referred to in this paper in order that the relative effects of the gallium and aluminium substitutions may be observed. The analysis of the results is complicated by the fact that only 70 %

to 80 % of the gallium and aluminium substituted ions go into the tetrahedral and octahedral sites respectively, according to table 2, so that for the crystals under investigation magnetic ions on both A and B sites are replaced simultaneously. At temperatures above 350 °K the effect of large substitutions (greater than 0.1 mol) in magnetite is to reduce the value for $|K_1|$ but below 150 °K, $|K_1|$ is increased. This would tend to confirm that short range ordering of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in magnetite above the transition point causes $|K_1|$ to decrease and eventually to change sign because the suppression of the ordering when non-magnetic ions or vacancies are introduced into the octahedral sites, would increase $|K_1|$. However following this reasoning one would expect the values of $|K_1|$ for aluminium substituted crystals to show very large increases owing to the tendency of the Al^{3+} to occupy the octahedral sites preferentially, whereas at 150 °K the value of $|K_1|$ for MAl1 (-9.7×10^3 ergs/cc) is much lower than for MGa3 (-12.0×10^2 ergs/cc) although it can be seen from table 2 they each contain approximately the same number of non-magnetic ions in the octahedral sites. A preliminary analysis of the results above 300 °K has been made to test the validity of the suggestion that the anisotropy contributions per magnetic ion are additive. Although it seems possible to derive satisfactory values for MGa2, MGa3, MGa4 using this model (Fe^{3+} ion on A sites is found to give a negative contribution approximately three times as large as the positive contribution of a Fe^{3+} ion on a B site) it is emphasized that satisfactory agreement for all the samples is not obtained. In this respects it is noted that as all the crystals possess different Curie temperatures, due to the effect of non-magnetic substitutions, a true comparison can only be made between K_1 values plotted as a function of (T/θ) where θ is the appropriate Curie temperature. The Curie temperatures of these ferrites are at present being measured. It seems that the curves of K_1 plotted vs (T/θ) tend to be displaced such that the peak values of the anisotropy tend to nearly coincide. A more detailed analysis of these results will be presented in the near future.

Conclusions. — Values of K_1 the first order cubic anisotropy constant have been determined over the temperature range 120-400 °K for seven crystals of gallium or aluminium substituted magnetite. The ionic distribution in these crystals has been carefully determined from other physical and chemical measurements and a preliminary analysis has been made of the results to determine the relative importance of the mechanisms contributing to the anomalous variation of the anisotropy energy in magnetite.

Acknowledgements. — The author wishes to thank Dr. K. Hoselitz under whose direction this work was carried out an various members of the Mullard Research Laboratories for their co-operation particularly : Dr. F. W. Harrison for the magnetic moment measurements ; Mrs. S. Misso for the X-ray analysis ; Mr. R. Dench for the construction of apparatus ; Mr. R. Cooper for assistance in its operation ; Mr. R. Crumpton of the Crystal Growing Section and finally Mr. W. P. Osmond for valuable discussions.

REFERENCES

Bickford (L. R., Jr.), *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 449.
Bickford (L. R., Jr.), Brownlow (M. S.), Penoyer (R. F.). *Proc. Ins. Elec. Eng.* (Lond.), 1957, **104** B, Suppl., p. 238.
Bond (W. L.), *Rev. Sc. Instr.*, 1951, **22**, 344.
Néel (L.), *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
Penoyer (R. F.), Proc. A. I. E. E. Conference on Magnetism, 1956, 365.
Rado (G. T.), Folen (V.), *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, 438.
Smiltens (J.), *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 990.
Wolf (W. P.), *Phys. Rev.*, 1958, **108**, 1152.
Yosida (K.), Tachiki (M.), *Prog. Theor. Phys.*, 1957, **17**, 331.
Verwey (E. J. W.), Haayman (P. W.), *Physica*, 1941, **8**, 979.

DISCUSSION

Mr. Wolf. — I should like to point out the danger of comparing quantities like K_1 on different samples in terms of reduced temperatures T/θ involving the Curie points of the samples. The true parameters involved are the relative magnetizations of the different sublattices and it would be necessary to calculate these from the total magnetic moment measurements using Néel's analysis.

Mr. Pearson. — I would agree with Dr. Wolf and add that we intend to determine the relative sublattice magnetizations, when the measurements of the (σ, T) curves up to the Curie point are completed.

Mr. Dammann. — Which method did you use to determine the distribution of ions on octahedral and tetrahedral sites ?

Mr. Pearson. — We deduced the data from measurements of saturation magnetization.

SOME RECENT DEVELOPMENTS IN MAGNETISM IN CZECHOSLOVAKIA

By Luboš VALENTA,
Faculty of Technical and Nuclear Physics, Prague, Czechoslovakia.

Résumé. — On présente un résumé de quelques-uns des derniers résultats obtenus en magnétisme en Tchécoslovaquie. Il concerne les questions suivantes : 1. Relaxations magnétiques dans $MnFe_2O_4$. 2. Variations de la largeur de la raie de la résonance en fonction de l'aimantation spontanée de ferrites polycristallins de manganèse et de manganèse et de zinc et la vérification expérimentale de la théorie de Clogston et al. 3. Une nouvelle possibilité d'interprétation des déviations de la loi pour la perméabilité initiale dans le cas du mécanisme de rotation du vecteur d'aimantation. 4. L'approche à la saturation. 5. Une nouvelle méthode de mesure de l'effet magnétocalorique des ferrites. 6. L'introduction conséquente de l'idée de L. Néel des sous-réseaux magnétiques dans la théorie de Heisenberg et sa généralisation pour le cas de ferrimagnétisme et antiferromagnétisme et des lames minces de spin arbitraire. 7. L'influence de l'inhomogénéité du champ démagnétisant sur la résonance ferromagnétique. 8. La théorie de la structure des domaines élémentaires aux lames minces de MnBi. 9. L'interprétation de l'hystérésis du coefficient démagnétisant balistique. 10. Sur la définition du paramètre p caractérisant les dimensions des échantillons nonellipsoïdaux. 11. La désaimantation des matériaux ferromagnétiques par un champ alternatif magnétique.

Abstract. — Some new results obtained recently in magnetism in Czechoslovakia are briefly summarized : 1. Magnetic relaxation in $MnFe_2O_4$. 2. Dependence of the line breadth of the resonance line on the spontaneous magnetization in polycrystalline manganese and manganese zinc ferrites and the question of the experimental verification of the theory of Clogston and al. 3. A new possibility of explaining the deviations from the initial permeability law for the case of rotation of the vector of the spontaneous magnetization. 4. Concerning the spontaneous magnetization near saturation. 5. A new method for measuring of the magnetocaloric effect in ferrites. 6. About the consequent introduction of the Néel's idea of the magnetic sublattices in Heisenberg's theory and its generalization for ferrimagnetics, antiferromagnetics and thin films with an arbitrary spin. 7. Influence of the inhomogenity of the demagnetizing field on the ferromagnetic resonance. 8. The theory of the domain structure in thin films of MnBi. 9. The explanation of the hysteresis of the ballistic demagnetizing factor. 10. Concerning the definition of the parameter p characterizing the non-ellipsoidal specimens. 11. Demagnetization of ferromagnetic materials by an alternating magnetic field.

1. **Introduction.** — In this paper a brief summary is given of some new results obtained recently in magnetism in Czechoslovakia. Most of them are as yet unpublished, some are preliminary results or concern a part of a wider programme. In addition some papers are mentioned which were published in Czech or Slovak only.

2. **Ferrimagnetism and antiferromagnetism.** — *a*) Experimental Part. — 1. Krupička and Vilím [1] have recently found well pronounced relaxations of the Richter type in manganese ferrites with the general formula

$$MnFe_2O_4 . xMn_3O_4 . yO \quad (0 \leq x \leq 0{,}37).$$

The activation energies obtained from their experiments are in good agreement with those obtained from acoustical relaxation effects [2], [3]. Measurements of the temperature dependence of the electrical conductivity, made recently by Závěta [4] also show similar results with one exception in the stoichiometric ferrite $MnFe_2O_4$, where the activation energy measured was about 0,08 eV while that obtained from magnetic relaxation is approximately 0,3 eV. It seems to be reasonable to conclude from this that there exist some divalent ions of Fe in $MnFe_2O_4$ and hence some manganese ions with higher valence than two.

From the preliminary results it seems probable that the presence of divalent iron ions causes some new relaxations. Hence the relaxation spectrum consists, at least, of two bands corresponding to the changes of valence of iron resp. manganese ions. In the range of frequencies used up to now, the corresponding maxima are superposed, and their existence may be inferred from the asymetry of the temperature dependence of tg δ, where δ denotes the loss angle.

Because of the rather lower activation energy in the relaxation caused by iron ions, a superposition of iron and manganese maxima appears with increasing frequency. A lowering of the effective activation energy follows in consequence. In this way the decrease of the activation energy in manganese ferrite with the decreasing oxygen content may also be explained (see table I).

It should be mentioned, that relaxations of the same type have been found by Krupička in manganese zinc ferrites and in manganese magnesium ferrites also.

2. Reinvestigating his recent results [5], [6]

TABLE I

Surplus of oxygen in comparison with $MnFe_2O_4$ (% of the weight)	0,50	0,13	0,00	— 0,04
Activation energy (eV)	0,35	0,33	0,295	0,28

obtained on polycrystalline manganese and manganese zinc ferrites, Krupička has found a well-defined linear dependence of $\sqrt{M_s}$ (M_s is the spontaneous magnetization) on ΔH (line breadth of the resonance line) in the region of temperatures — 180 °C-0 °C (see *fig.* 1). The examined speci-

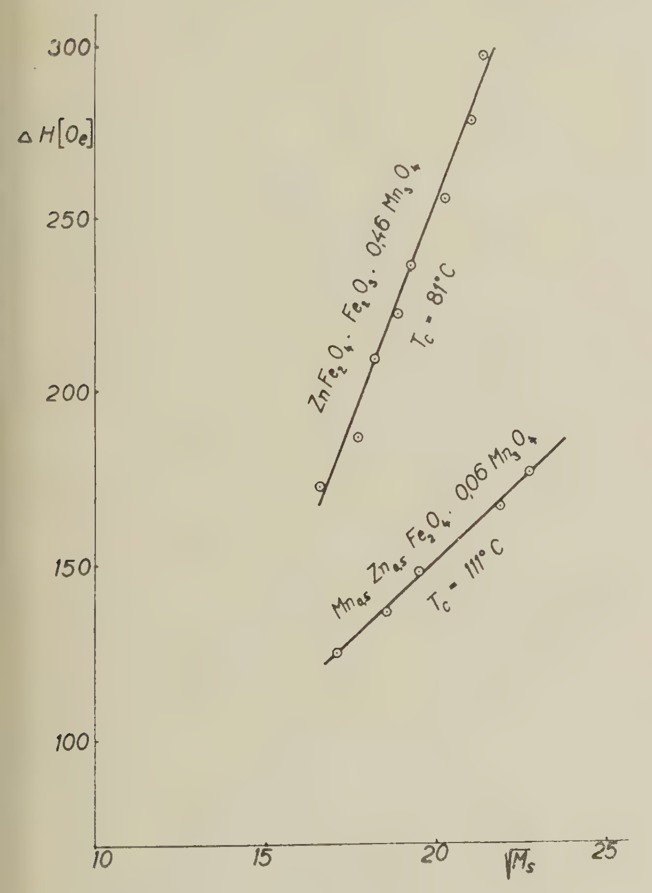


FIG. 1. — Dependence of the line breadth on spontaneous magnetization.

mens differ in the content of the oxygen which implies a difference in Curie temperature (81 °C resp. 111 °C). Nevertheless the curves for the spontaneous magnetization plotted against reduced temperature T/T_s were the same.

These results are in good agreement with the theory proposed for monocrystals by Clogston et al. [7] where a linear increase of ΔH with $\sqrt{M_s}$, and for the same materials with the different Curie temperatures the decrease with increasing T_c, is to be expected. For the comparison of the theory with experiment it is supposed that, due to the low value of the crystal anisotropy, the ΔH in polycrystals is mainly determined by the size of the individual crystals. Furthermore the slope of the curves in fig. 1 should, according to [7], be proportional to the mean square deviation of the effective exchange field which really seems to be greater in specimens with the higher content of oxygen and hence of the vacancies in the lattice.

3. An interesting observation concerning the initial permeability in sintered ferrites has been made by Šternberk. It concerns the deviations from the usually used law

$$\mu_0 - 1 = k \frac{M_s^2}{|K|} \tag{1}$$

where μ_0 is the initial permeability, K the first anisotropy constant and k a constant more closely defined by the nature of the crystal anisotropy. As is known, (1) has been derived for the process of the rotation of the vector of magnetization and the deviations are interpreted as caused by the mechanism of the motion of Bloch walls. Šternberk's idea is the following : One may suppose the ferrite in the first approximation to be composed of crystal grains situated in the hollows of the surrounding medium. The effective internal field is then the sum of the external field $\mathbf{H}_e$ plus the Lorentz' field $\frac{4}{3}\pi\mathbf{M}$. Šternberk has shown (see also [8], [9]) that for the relative volume occupied by the ferrite grains lying in the limits $0{,}75 < V < 1$ and for $\overline{\mu_0} > 10$ where $\overline{\mu_0}$ is the initial permeability of the tested material $M_s/|K|$ should normally lie between 1-2. In table II there are compared different values taken from many papers. The agreement with the rather crude model is quite satisfactory.

4. Let us remark, that Šternberk has been led [9] to similar conclusions also from the investigation of the behaviour near saturation of some nickel, manganese and manganese zinc ferrites.

5. The low heat conductivity in ferrites makes the measurement of the magnetocaloric effect in these materials very difficult. This has been studied classically (see e.g. the papers [10, 11, 12, 13]) using thermo-electrical elements. Závěta [14] has therefore proposed the use of the adiabatic change of the electrical resistance connected with the change of the magnetic field.

His idea is the following : First of all the dependence of the electrical resistance on the temperature $R(T)_{H=0}$ and $R(T)_{H=H_m}$ is found. Then the adiabatic change of the resistance $(\Delta R)_S$ with $H = H_m$ is measured. Now the difference between $(\Delta R)_S$ and $(\Delta R)_T$ for the isothermic change (see

TABLE II

Ferrite	Author	Total initial permeability	M_s abs. u.	K_1 erg/cm³	M_s^2/K_1
Fe_3O_4	[36]	70	465	$-1,1.10^5$	2,0
$NiFe_2O_4$	[39]	10	265	$-6,2.10^4$	1,1
$Ni_{0,95}Fe_{2,05}O_4$	[40]	—	270	$-6,8.10^4$	1,1
$Ni_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	[37]	—	(1) 300	$-3,9.10^4$	2,3
$Ni_{0,75}Fe_{2,25}O_4$	[40]	—	322	$-4,9.10^4$	2,1
$CuFe_2O_4$	[41]	70	280	$-6,3.10^4$	1,2
$Mn_{1,0}Fe_{1,9}O_4$	[42]	250	(1) 377	$-3,4.10^4$	4,2
$Co_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	[43]	—	516	$+2,4.10^5$	1,1
$Mn_{0,45}Zn_{0,55}Fe_2O_4$	[44]	1 000	181	$-3,8.10^3$	8,6
(2) Mn-Zn	[38]	(3) 48	200	$\pm 1,5.10^4$	2,7
(2) Ni-Zn	[38]	(3) 40	300	$\pm 3,2.10^4$	2,8
γ-Fe_2O_3	[38]	(3) 34	350	$\pm 4,7.10^4$	2,6
$Ni_{0,78}Zn_{0,22}Fe_2O_4$	[45]	—	(4) 360	$\pm 3,6.10^4$ (1)	3,6
$Ni_{0,55}Zn_{0,45}Fe_2O_4$	[45]	—	(4) 400	$\pm 4,2.10^4$ (1)	3,8

(1) Calculated from the data on effective field of the crystal anisotropy $2K_1/M_s$ resp. 0,2 K_1/M_s.
(2) Precise composition unknown.
(3) Measured on the powdered material (see Birks [38]).
(4) Calculated on the basis of Guillaud's [47] and Pauthenet's [46] data using for the density ρ the value $\rho \cong 5$ g/cm³.

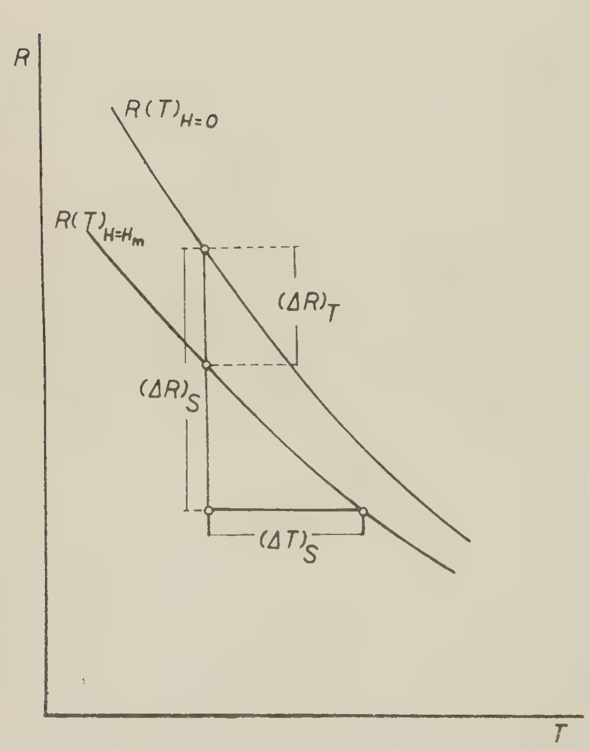


Fig. 2. — To the derivation of the Eq. (3).

(*fig.* 2) enables us to find the required $(\Delta T)_s$. This is because

$$R = R_0\, e^{\varepsilon/kT}$$

where ε is practically the same for $R(T)_{H=0}$ and $R(T)_{H=H_m}$ (k is the Boltzmann's constant). From the geometry one may see that

$$(\Delta T)_S = -\frac{(\Delta R)_S - (\Delta R)_T}{R}\frac{kT^2}{\varepsilon}. \qquad (3)$$

If ε/k is found graphically from (2) then we may find $(\Delta T)_S$ from (3).

The applicability of the method has been tested by Závěta on the manganese ferrite
$MnOFe_2O_3 + 0,08\, Mn_3O_4 + 0,055\, O$ (*fig.* 3).

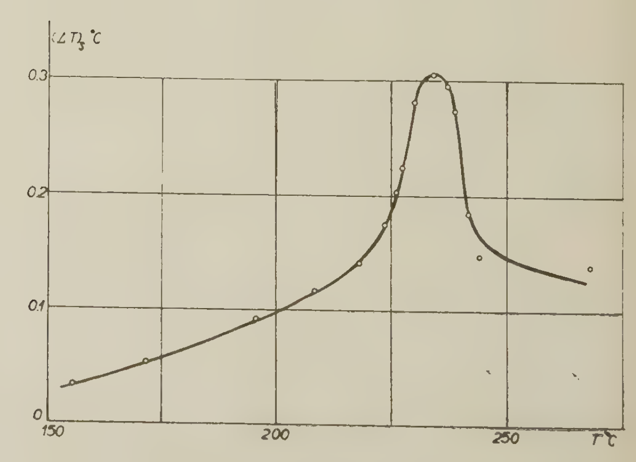


Fig. 3. — Temperature dependence of the magnetocaloric effect.

A typical anomaly is seen at the Curie point. Thus the usefulness of the proposed method is quite evident.

b) Theory. — 6. The great progress made in the last years in the theory of ferrimagnetism and antiferromagnetism is intimately connected with the use of the idea of the magnetic sublattices as introduced by Néel (see first of all his fundamental papers [15, 16]). The thorough investigation of the applicability of this idea in the theory thus seems desirable.

The author [17] tried to find what the results would be if this idea were introduced into Heisenberg's theory when using the modification given by Van Vleck [18]. The hamiltonian used had the usual form for the exchange interaction. The crystal lattice is supposed to be composed of Néel's lattices. Similarly to [19], [20] the existence of the sublattices is characterised quantum-mechanically by the supposition that the spins of the particular sublattices have the definite eigenvalues simultaneously. The hamiltonian of this system is formulated in terms of the " rotated " spin operators as used by Oguchi [21]. Using the approximations equivalent to those of Van Vleck [18] one obtains the dependence of the spontaneous magnetization on the temperature and the intensity of the magnetic field.

The theory includes for this model the theory of the ferrimagnetism, antiferromagnetism and the theory of thin films proposed recently by the author [20]. The results obtained are analogous to those obtained from the molecular field theory as given by Néel [16], Yafet and Kittel [22] etc... and to those obtained by Van Vleck [23] using the method of Stoner [24]. For the special case $S = 1/2$ the theory agrees with the theory of Vlasov and Ishmukhametov [19] and with that of the author [20]. The angle between the directions of the magnetization in the sublattices may be expressed in terms of the exchange integrals. Hence the principal possibility follows for the experimental determination of the exchange integrals.

The corresponding situation in the region of low temperatures is now being investigated.

3. **Concerning the influence of the inhomogenity of the demagnetizing field on ferromagnetic resonance.** — 7. It is interesting to know how the departures from the homogeneity of the magnetic field within the specimens change the results obtained in the case of the homogenous magnetization. The first qualitative study has been given by Pilščikov [25] and Frait [26]. Moreover Frait has now shown [27] how to treat the problem quantitatively in the case when we are able to calculate the internal magnetic field in the ferromagnetic body. It is then possible to calculate the permeability as a function of the coordinates. The mean value of some function of μ, say $< f(\mu) >$, e.g. of the components of the complex permeability, may be then obtained from

$$< f(\mu) > = \frac{\iiint_V f[\mu(x, y, z)]\, h_a^2(x, y, z)\, dV}{\iiint_V h_a^2(x, y, z)\, dV}$$

where $h_a(x, y, z)$ is the intensity of the high frequency magnetic field and the integration is extended over the whole volume of the specimen. Calculating $< f(\mu) >$ in dependence on the intensity of the static external field, one obtains the resonance curves, which can be compared with experiment.

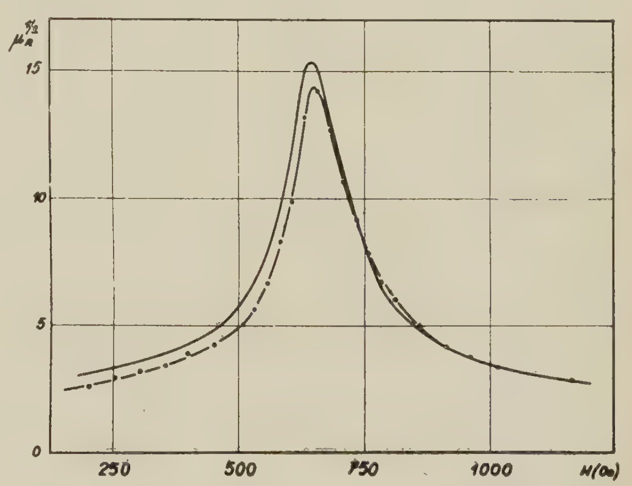


Fig. 4. — Resonance curve for the absorption in plane parallel rectangular FeNi plate (78 % Ni).
———— theoretical curve, —.—.—.—. experimental curve. *H*- external magnetic field, frequency 9 000 MHz.

In fig. 4 a comparison is made of the theoretical curve with the experimental one obtained from the measurement on a Fe-Ni alloy with 78 % Ni for a specimen in the form of a plane parallel rectangular plate. The agreement is quite satisfactory.

4. **Thin films.** — 8. As shown by Málek and Kamberský [28] an explanation may be given for the domain structure found recently by Williams et al. [29] on thin films of MnBi. An explanation may also be given, based on Kittel's refined theory ([30], § 3,1b). The difference lies in the fact, that in Málek's and Kamberský's treatment the magnetic interaction of both surfaces is included. They obtained the density of the demagnetizing energy per square centimeter

$$F_m = \frac{16\, M_s^2\, D}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^3} \left(1 - e^{-\frac{(2n+1)\pi T}{D}}\right)$$

where T is the thickness of the film and D is the domain size. The surface density γ of the Bloch

wall has been estimated at 15 erg cm^{-2}. The energy of the Bloch walls is therefore

$$F_B = \gamma T/D.$$

From the minimum condition for the sum of both energies they obtained the dependence of the size

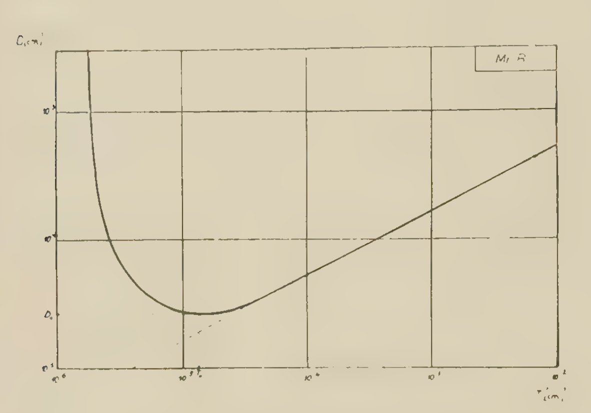


Fig. 5. — Dependence of the domain size on the thickness in MnBi films.

of the domains on the thickness T of the thin film (see *fig.* 5). For $T \approx 10^{-5}$ cm it is $D \approx 2\text{-}3 . 10^{-5}$ cm. For $T < 10^{-6}$ cm the domain structure practically disappears. For $T > 10^{-5}$ cm D increases as $T^{1/2}$ similarly to the theory of Kittel. Williams et al. have found $D \approx 3\text{-}6 . 10^{-5}$ cm for $T \approx 10^{-5}$ cm.

It has been shown that neither a more precise calculation of the Bloch wall energy, nor a change in the form of domain patterns (e.q. chess-board pattern) essentially change the results. As a consequence of the great anisotropy there is no possibility for domains magnetized parallel to the surface.

At the end it follows that for thin films of MnBi used as the storage elements, their resolution power is limited to 10^9 informations/cm².

5. **Magnetostatics.** — 9. In 1950 Janus et al. [31] have discovered the hysteresis of the ballistic demagnetizing factor N_B (see *Fig.* 6). Hajko and Daniel-Szabó [32] have found a simple explanation : The infiniteness of N_B is inferred from the fact that in the centre of a rod where $M = 0$ we find that there is a demagnetizing field $H_{dem} \neq 0$ which is formally expressed as $H_{dem} = - N_B M$. Thus the origin of the demagnetizing field must be in the other parts of the specimen. Hence the traditional suppositions usually made about the magnetization in rods must be abandoned and replaced by some new one which respects the real situation. These conclusions have been confirmed experimentally by Hajko and Daniel-Szabó as shown in fig. 7. There the ratio of the magnetization at the place studied to the absolute value of the simultaneous one in the centre of the rod is plotted against the distance from the centre. The sequence of the curves from 1 to 6 corresponds

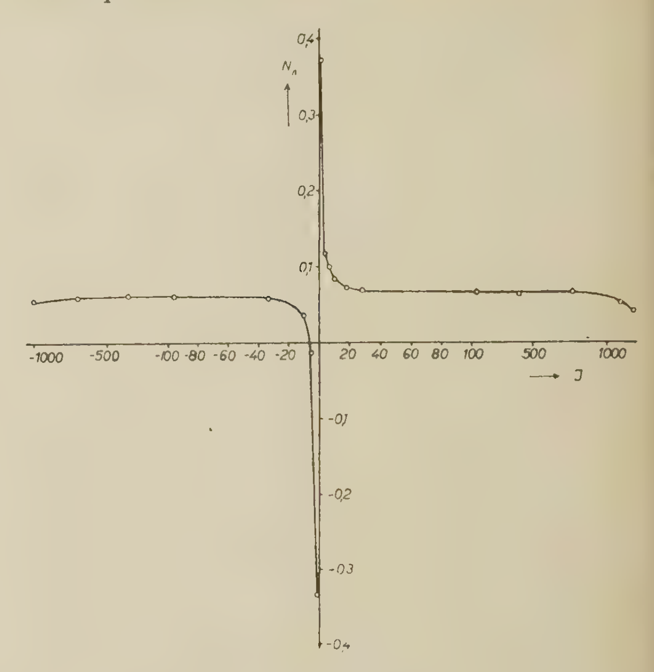


Fig. 6. — Hysteresis of the ballistic demagnetization factor (measured by V. Hajko and J. Daniel-Szabó).

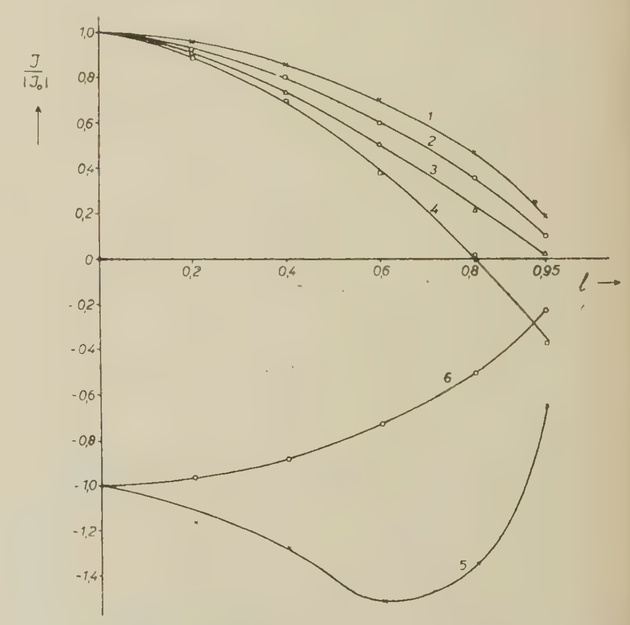


Fig. 7. — Dependence of the remanent magnetization in rods on the distance from the centre of the rod measured on the descendent part of the hysteresis loop.

to the motion along the decreasing part of the hysteresis loop from the upper top to the lower one.

10. Hajko [33] has proved that for uniformly magnetized rectangular rods the ballistic demagnetizing factor is formally the same as in the case

of the ellipsoidal and cylindrical specimens when the parameter p is defined after Schneider [34] as

$$p = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{l}{\sqrt{ab}}$$

where l is the length of the rod and a, b its transversal dimensions. It may be easily shown that Hajko's arguments may be generalized for rods with any cross section which have a centre of symmetry. Then $N_B = \Omega$ where Ω is the angle in which both basic planes perpendicular to the axis of the rod, are seen from the centre. For long rods we have again approximately.

$$N_B \simeq \frac{2\pi}{p^2}$$

if we define

$$p = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{F}}$$

where F is the surface of the cross-section.

6. **On the demagnetization of ferromagnetic materials by alternating magnetic field.** — 11. Starčeva and Šhur [35] observed that in some cases the application of a decreasing alternating magnetic field results in an increase of the remanent magnetization and may be accompanied by the change of its sign. Hajko and Daniel-Szabó investigated this effect on toroidal specimens made from magnetically soft metallic and ferritic materials. The initial magnetic state has been obtained in the way seen in fig. 8. The results of their experiments

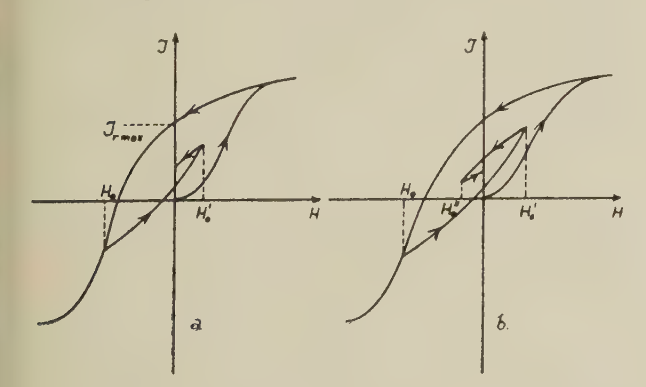


Fig. 8. — To the preparation of the initial magnetic states.

(fig. 9), show the variation of the remanent magnetization J_r after an application of an alternating magnetic field with a maximum amplitude H_m. In their experiments the amplitude decreased continuously to zero. Similarly to [35] all these results may again be qualitatively explained by the Kondorsky's hypothesis of domains in the crystal with different critical fields.

Similar curves have been found by Hajko and Daniel-Szabó for the dependence of the apparent remanent induction in ferromagnetic rods and ellipsoids.

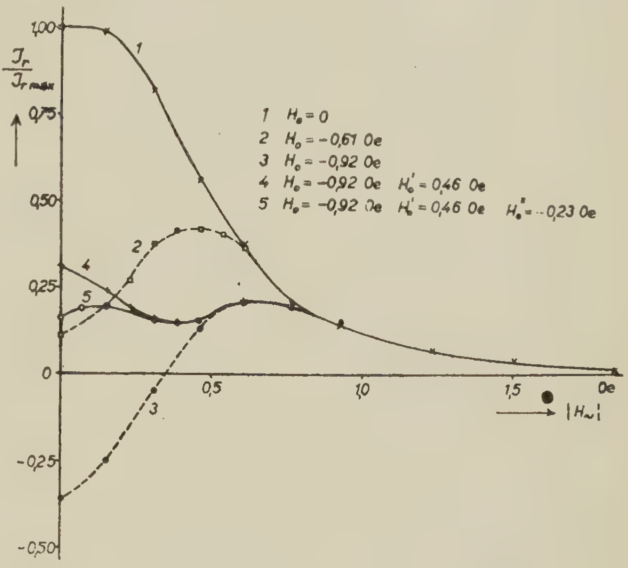


Fig. 9. — Dependence of the remanent magnetization J_r on the maximum amplitude of the alternating magnetic field.

7. **Acknowledgements.** — The author would like to express his hearty thanks to his friends and colleagues Dr. S. Krupička, Dr. J. Šternberk, K. Závěta, Dipl. phys., Z. Frait, CSc., Z. Málek, CSc. V. Kamberský, Dipl. phys., Doc. Dr. V. Hajko and Doc. J. Daniel-Szabó for the aid in preparation of this report.

REFERENCES

[1] Krupička (S.), Vilím (F.), *Czechosl. J. Phys.*, 1957, **7**, 723.
[2] Fine (M. E.), Chion (C.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 121.
[3] Gibbons (D. F.), *J. Appl. Physics*, 1957, **28**, 810.
[4] Závěta (K.), *Czechosl. J. Phys.*, in print.
[5] Krupička (S.), *Czechosl. J. Phys.*, 1956, **6**, 458.
[6] Krupička (S.), *Czechosl. J. Phys.*, 1957, **7**, 344.
[7] Clogston (A. M.), Suhl (H.), Walker (L. R.), Anderson (P. W.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1956, **1**, 129.
[8] Sternberk (J.), *Czechosl. J. Phys.*, 1957, **7**, 372.
[9] Sternberk (J.), Dissertation. *Czechosl. Acad. Sc.*, Prague, 1958 (in Czech.)
[10] Weiss (P.), Piccard (A.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1918, **166**, 352.
[11] Weiss (P.), Forrer (R.), *Ann. Physique*, 1926, **5**, 153.
[12] Potter (H. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **146**, 362.
[13] Clark (C. A.), Sucksmith (W.), *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A **225**, 147.
[14] Závěta (K.), To be published in *Czechosl. J. Phys.*
[15] Néel (L.), *Ann. Physique*, 1932, **17**, 61 ; 1936, **5**, 232.
[16] Néel (L.), *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[17] Valenta (L.), *Czechosl. J. Phys.*, to be published.
[18] Van Vleck (J. H.), The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932.

[19] Vlasov (K. B.), Ishmukhametov (B. Kh.), *J. Exp. Theor. Phys.*, U. S. S. R., 1954, **27**, 75.
[20] Valenta (L.), *IAN USSR*, 1957, **21**, 879 ; *Czechosl. J. Phys.*, 1957, **7**, 127 ; 1957, **7**, 136.
[21] Oguchi (T.), *Progr. Theor. Phys.*, 1953, **9**, 7.
[22] Yafet (Y.), Kittel (Ch.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 290.
[23] Van Vleck (J. H.), *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 85.
[24] Stoner (E. C.), *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 1930, **2**, 56.
[25] Pilščikov (A. I.), *IAN USSR*, 1956, **20**, 1286.
[26] Frait (Z.), Report on the Czechoslovak-Polish Conference on Solid State Physics, Sopoty, 1956.
[27] Frait (Z.), Dissertation. *Czechosl. Acad. Sc.*, Prague, 1958 (in Czech).
[28] Málek (Z.), Kamberský (V.), to be published in *Czechosl. J. Phys.*
[29] Williams (H. J.), Sherwood (R. C.), Foster (F. C.), Kellby (E. M.), *J. Appl. Phys.*, 1957, **28**, 1181.
[30] Kittel (Ch.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 965.
[31] Janus (R. J.), Drožžina (V. J.), Šabalina (E. F.), Sbornik posvjaščennyj semidesatiletiju akademika A. J. Joffe, Moscow, 1950, 402.
[32] Hajko (V.), Daniel-Szabo (J.), *Čs. Čas. Fys.*, 1956, **6**, 352 (in Slovak).
[33] Hajko (V.), *Mat. Fys. Čas.*, SAV, 1957, **7**, 46, (in Slovak).
[34] Schneider (W.), *Z. Physik*, 1927, **42**, 883.
[35] Starčeva (I. E.), Shur (J. S.), *Fizika metallov i metallovedenie*, 1956, **3**, 1, 190.
[36] Bickford (L. R.), *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 449.
[37] Bozorth (R. M.), Tilden (E. F.), Williams (A. J.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1788.
[38] Birks (J. B.), *Proc. Phys. Soc.*, London, B **63**, 1950, 65.
[39] Galt (J. K.), Matthias (B. T.), Remeika (J. P.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 391.
[40] Yager (W. A.), Galt (J. K.), Merritt (F. R.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1203.
[41] Okamura (T.), Kojima (Y.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 1040.
[42] Bozorth (R. M.), Cetlin (B. B.), Galt (J. K.), Merritt (F. R.), Yager (W. A.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1898.
[43] Okamura (T.), Kojima (Y.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 690. Okamura (T.), Kojima (Y.), Torizuka (Y.), *Sc. Rep. Res. Inst. Tôh. Univ.*, 1952, A **4**, 72.
[44] Galt (J. K.), Yager (W. A.), Remeika (J. P.), Merritt (F. R.), *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 470.
[45] Miles (P. A.), *Nature*, 1954, **174**, 177.
[46] Pauthenet (R.), *Ann. Physique*, 1952, **7**, 710.
[47] Guillaud (Ch.), *J. Physique, Rad.*, 1951, **12**, 239.
[48] Néel (L.), *J. Physique Rad.*, 1948, **9**, 193.

DISCUSSION

Mr. Schlömann (Comments). — I would like to point out that the upper one of the curves shown in fig. 1, if extrapolated back to $M_s = 0$, goes into the region of negative line breadth. This indicates, I believe, that other line broadening mechanisms are also important in the present case.

Mr. Kurti. — What was the value of H_m used in the measurements of the magnetocaloric effect ? How do the values of T_s compare with those calculated from magnetization curves ?

Mr. Valenta. — The value of the field was 5 500 Oe. The comparison was to my knowledge not carried out.

Mr. Wohlfarth. — The curves giving the remanence after A. C. demagnetization are analogous to those reported in my communication for magnetically hard powder materials, where the underlying theory is perhaps a bit more realistic than for the magnetically soft materials described here.

Mr. Valenta. — Yes, I agree.

Mr. Bates. — 1) How was H_{dem} measured ?
2) How did the measurements agree with those of Düssler ?

Mr. Valenta. — 1) The induction B is determined in the well known fashion by the ballistic method and the field H_B was also found ballistically with a flat coil which was placed close to the surface of the sample.
2) I am not well enough acquainted with Düssler's paper to answer satisfactorily.

SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES PRINCIPALES DES CHLORURE, BROMURE ET IODURE COBALTEUX

Par H. BIZETTE, C. TERRIER et B. TSAI,
Institut de Physique, Nancy, France.

Résumé. — Au-dessous de T_λ, la direction d'antiferromagnétisme est normale à l'axe du cristal dans le cas de $CoCl_2$ et de $CoBr_2$, parallèle à cet axe dans le cas de CoI_2. La susceptibilité $\chi_\perp$ de CoI_2 croît lorsque la température s'abaisse au-dessous de T_λ.

Abstract. — Below T_λ, the direction of antiferromagnetism is perpendicular to the crystal axis in $CoCl_2$ and $CoBr_2$, and parallel to this axis in CoI_2. The susceptibility $\chi_\perp$ of CoI_2 increases as the temperature decreases below T_λ.

Il existe deux variétés α et β d'iodure cobalteux [1]. La variété α et le bromure ont une structure hexagonale [2] (*fig.* 2), alors que le chlorure possède une structure rhomboédrique [3] (*fig.* 1). Les cristaux sont formés de couches superposées, normales à l'axe d'ordre supérieur, chaque couche comprenant un plan d'ions cobalteux (tel que Π_1) disposé entre deux plans d'anions. Les deux structures ne diffèrent que par la façon dont les couches sont empilées. Chaque ion métallique, tel que M, est entouré de 6 anions disposés aux sommets A, A′, B, B′, C, C′ d'un octaèdre Ω. Le réseau des cations peut être divisé, dans le cas du chlorure, en 16 sous-réseaux rhomboédriques (très sensiblement cubiques), et, dans le cas du bromure et de l'iodure, en 9 sous-réseaux rhomboédriques. Dans le premier cas, les arêtes de la maille d'un sous-réseau (telles que RS, RT, RU) sont parallèles aux axes AA′, BB′, CC′ de Ω ; dans le second cas, elles font avec les axes correspondants de Ω un angle voisin de 8°.

La variation thermique de la chaleur spécifique n'a été étudiée que pour le chlorure [4] ; la courbe $C_p = f(T)$ présente un « pic » à la température $T_\lambda = 24{,}9$ °K.

Pour les trois composés, les susceptibilités $\chi_{//}$ (mesurée quand le champ est parallèle à l'axe d'ordre supérieur) et $\chi_\perp$ (mesurée quand le champ est normal à l'axe) sont indépendantes de l'intensité du champ (dans les limites des erreurs expérimentales) et $\chi_\perp$ est, dans tout l'intervalle de température étudié, supérieure à $\chi_{//}$.

1° Dans le cas du chlorure et du bromure, les deux susceptibilités passent par un maximum à la même température T_λ respectivement égale à 25 °K et à 19 °K (*fig.* 3 et 4), au-dessous de laquelle les composés deviennent antiferromagnétiques, les moments des ions Co^{2+} étant dirigés normalement à l'axe du cristal. Les mesures magnétiques corroborent les résultats de l'étude du spectre de diffraction neutronique effectuée sur $CoCl_2$ par Wilkinson et Cable [5].

Dans chacun des sous-réseaux rhomboédriques

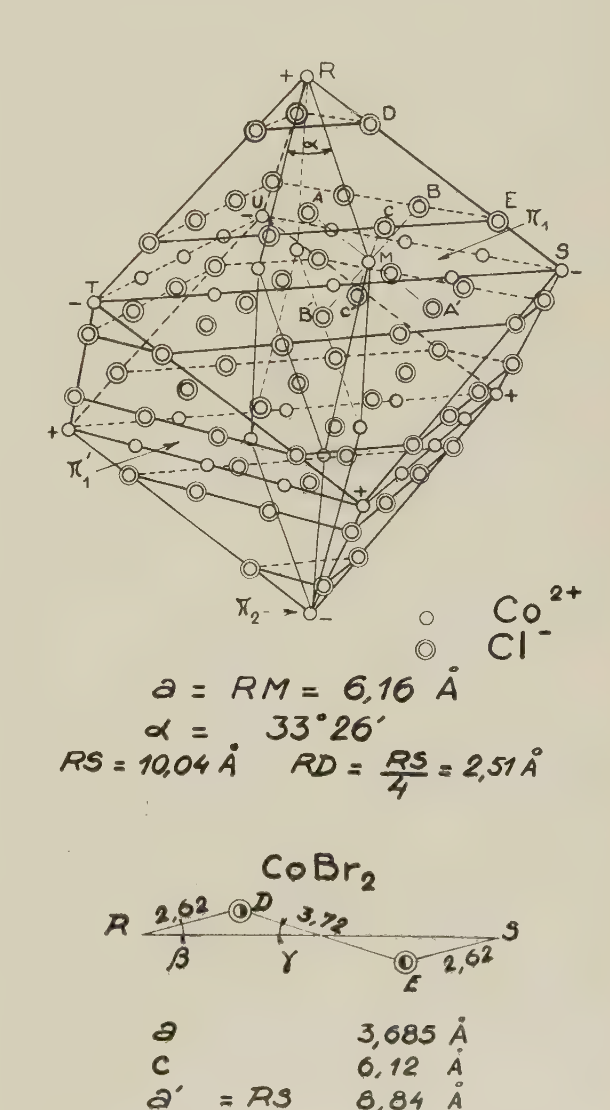


Fig. 1.

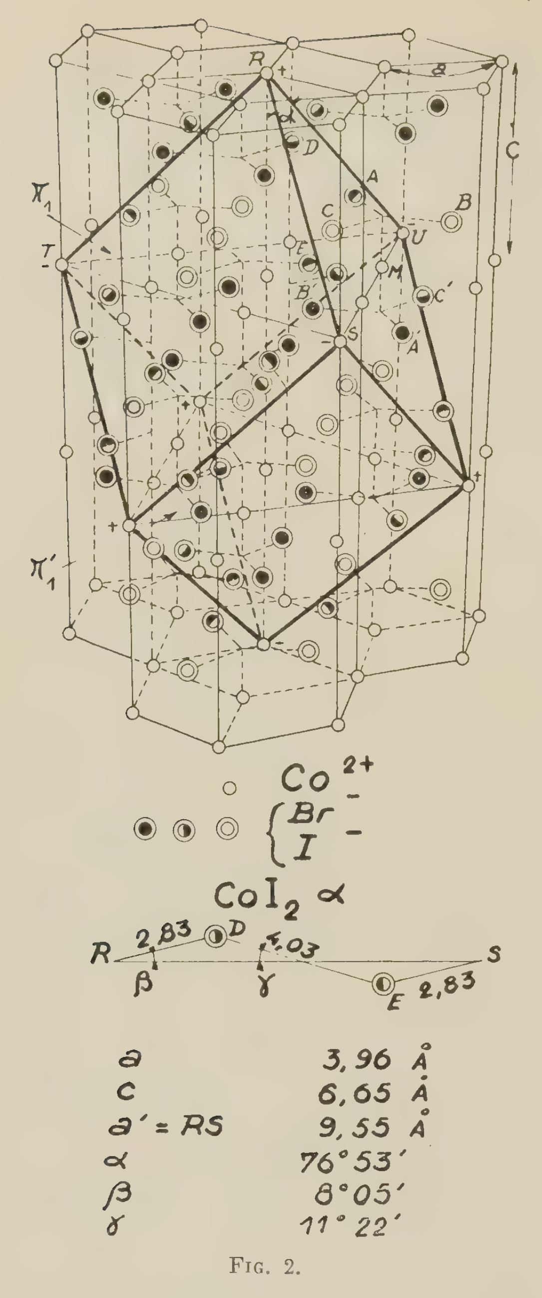


Fig. 2.

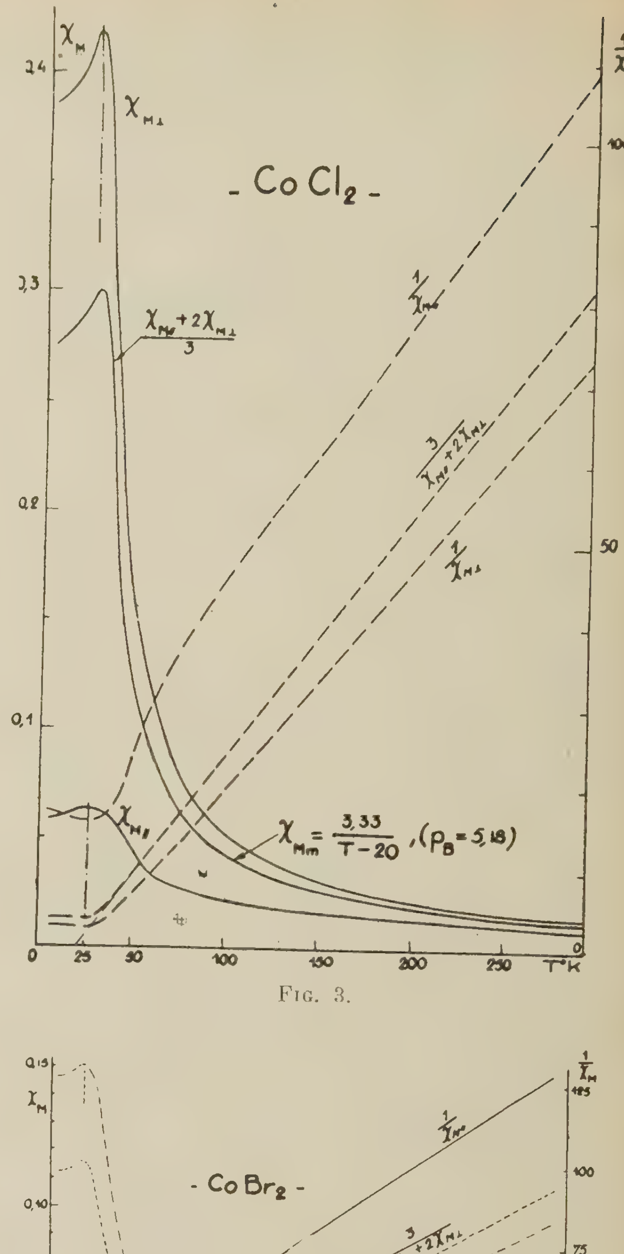


Fig. 3.

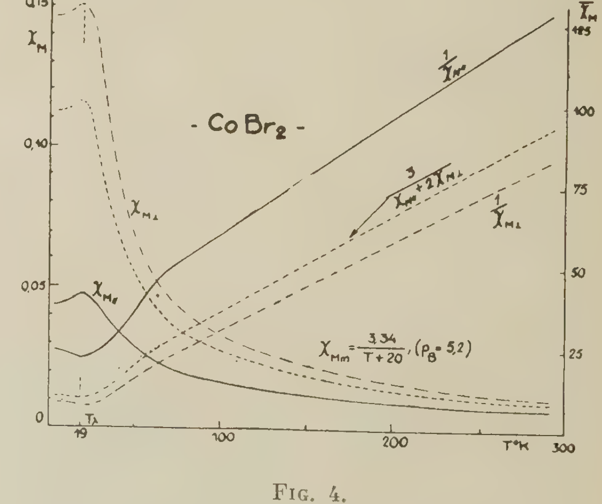


Fig. 4.

un ion cobalteux, tel que R, est entouré de 6 voisins S, T, U, S′, T′, U′, dont les moments tendent, au-dessous de T_λ et en l'absence de champ magnétique, à s'aligner normalement à l'axe du cristal, antiparallèlement à celui de l'ion R. Ce couplage indirect entre 2 voisins tels que R et S, se fait par l'intermédiaire de deux anions (D et E). L'existence d'une interaction directe et positive entre les ions cobalteux d'un même plan coordonne les sous-réseaux, de telle sorte que la structure magnétique est identique à celle indiquée primitivement par Landau [6], les plans successifs Π_1, Π'_1, Π_2, Π'_2, étant aimantés alternativement en sens opposé, normalement à l'axe du cristal.

Différents auteurs [7], ont, à partir de mesures effectuées sur des poudres, déterminé la variation thermique de la susceptibilité moyenne du chlorure

et de Haas et Schultz [7] ont fait des mesures semblables sur le bromure. Les valeurs de

$$\frac{\chi_{//} + 2\chi_{\perp}}{3},$$

déduites de nos mesures, relatives au chlorure, sont en assez bon accord avec celles indiquées par Starr, Bitter et Kaufmann, mais les valeurs relatives au bromure diffèrent de celles trouvées par de Haas et Schultz.

2° Dans le cas de la variété α de l'iodure cobalteux, la susceptibilité $\chi_{//}$ passe par un maximum très aigu à la température $T_{\lambda} = 3$ °K ; la susceptibilité $\chi_{\perp}$ continue à croître régulièrement quand

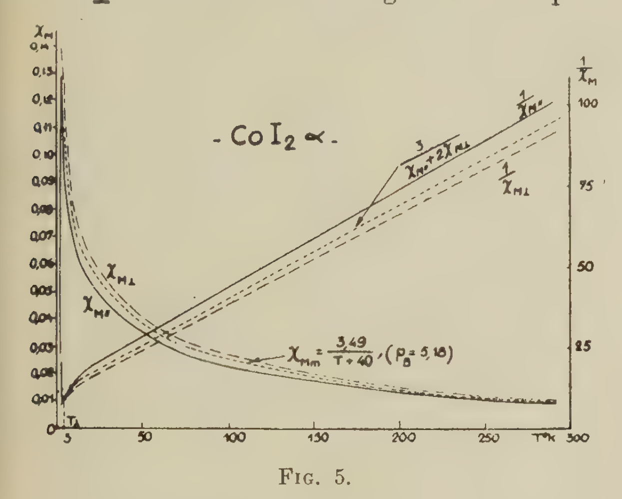


FIG. 5.

la température devient inférieure à T_{λ} (*fig.* 5). Au-dessous de T_{λ}, en l'absence de champ magnétique, les plans successifs Π_1, Π'_1, . . ., sont aimantés alternativement en sens opposés, parallèlement à l'axe sénaire.

La variation thermique anormale de $\chi_{\perp}$ paraît liée au caractère covalent plus prononcé des liaisons qu'échange l'atome de cobalt avec les atomes d'iode qui le coordonnent. La substance semble se comporter comme une solution solide d'un composé à liaisons covalentes dans un composé à liaisons ioniques, l'interaction positive entre les ions métalliques d'un même plan normal à l'axe sénaire jouant un rôle important dans l'établissement de l'ordre antiferromagnétique dans chaque sous-réseau, en même temps qu'elle coordonne ces sous-réseaux.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BIRK et BLITZ, *Z. Anorg. Chem.*, 1923, **128**, 45.
[2] FERRARI et GIORGI, *Atti Accad. Lincei*, 1929, **9**, 1134 ; 1929, **10**, 522.
[3] PAULING et HOARD, *Z. Kryst.*, 1930, **74**, 546. FERRARI, CELERI et GIORGI, *Atti Accad. Lincei*, 1929, **9**, 782.
[4] TRAPEZNIKOWA, SCHUBNIKOW et MILJUTIN, *Phys. Z. Sowjetunion*, 1936, **9**, 237.
[5] *Bull. Amer. Phys. Soc.* (2), 1956, **1**, n° 4, 190.
[6] *Phys. Z. Sowjetunion*, 1933, **4**, 675.
[7] WOLTJER, *Leiden Comm.*, 1925, 173*b* ; WOLTJER et KAMMERLINGH ONNES, *Leiden Comm.*, 1925, 173*c*. DE HAAS et SCHULTZ, *Physica*, 1939, **6**, 481. STARR, BITTER et KAUFMAN, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 977.

DISCUSSION

Mr. Jacobs. — Did you observe a " parasitic ferromagnetism " in the composition $MnCO_3$?

M. Bizette. — Je n'ai pas trouvé de ferromagnétisme superposé dans le cas de la dialogite (carbonate manganeux). A basse température, la susceptibilité $\chi_{//}$ est indépendante du champ et de la température. La susceptibilité $\chi_{\perp}$, fonction décroissante du champ, augmente quand la température diminue.

Mr. Foner. — At what fields were these susceptibility measurements made ? Were any field dependences of susceptibility observed in these materials ?

M. Bizette. — Nous avons effectué les mesures dans des champs variant entre 5 500 et 23 000 œrsteds. Nous n'avons détecté aucune variation de la susceptibilité en fonction du champ dans le cas du chlorure, du bromure et de l'iodure cobalteux.

THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF AN MnO SINGLE CRYSTAL

By T. R. McGUIRE and R. J. HAPPEL, Jr.,
United States Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Maryland, U. S. A.

Résumé. — On trouve que la susceptibilité magnétique d'un monocristal de MnO obtenu par fusion dans une flamme, est identique à celle de la substance en poudre. Pourtant, la variation de susceptibilité avec le champ est plus prononcée et se prolonge dans la région paramagnétique.

Abstract. — The magnetic susceptibility of an MnO single crystal grown by flame fusion was found to be similar to the powder material ; however, the magnetic field dependence of the susceptibility was larger than the dependence for the powder and in addition extended into the paramagnetic region.

Magnetic susceptibility measurements of MnO powder made by Bizette, Squires and Tsaï [1] showed strong magnetic field dependence of the susceptibility below 116 °K (the Néel temperature), an effect which was interpreted by Néel [2] and also Van Vleck [3] as one of the characteristics of antiferromagnetism.

We have made measurements on a small pièce of MnO single crystal which weighed 68.7 milligrams. The specimen was grown by Prof. W. H. Bauer of Rutgers University by the flame fusion method and made available to us by the M. I. T. Lincoln Laboratory (1). Because of the small size of the sample we were not able to determine the chemical composition but an X-ray Laue photograph by Miss S. W. Greenwald showed that the sample is a single crystal. The agreement of its magnetic properties with powder data, both in magnitude and temperature dependence, lead us to believe that the composition is nearly stoichiometric.

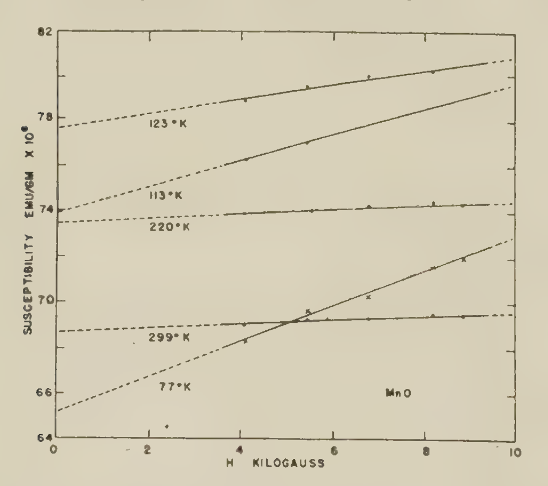


Fig. 1. — Magnetic susceptibility as a function of temperature. The dotted line for $H = 0$ is the projection of the slopes found in fig. 2.

The magnetic measurements were made by a force method [4]. Preliminary data taken in the antiferromagnetic region indicated that the susceptibility was isotropic. Fig. 1 and fig. 2 show the susceptibility plotted as a function of temperature and in fields up to 8 500 oersteds. The magnetic field was along a [110] direction and the vertical rotation axis was roughly a [110] direction.

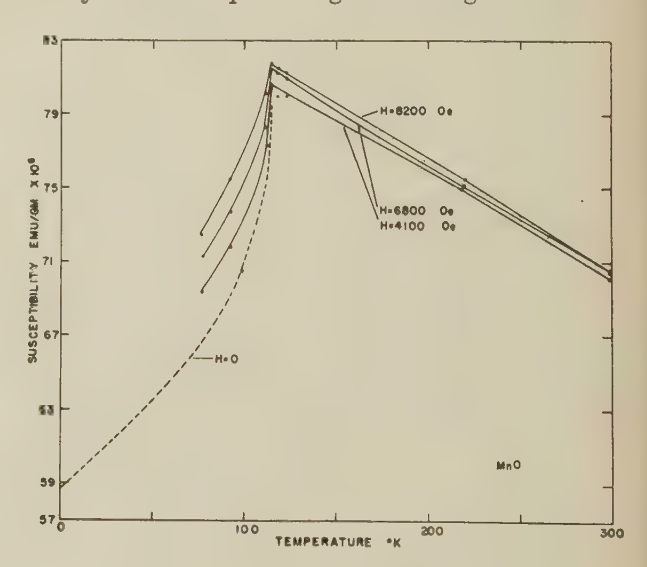


Fig. 2. — The magnetic susceptibility in fields 4 100 to 8 860 Oe.

After these initial measurements the sample was annealed in helium in 200 °C for several hours and measured with the same orientation in fields up

(1) We wish to thank Dr. S. Foner for sending us this specimen, and for the information that powder x-ray data on the original boule showed that if higher oxide were present they were less than a few per cent.

to 16 400 oersteds. The data are plotted in fig. 3 and in fig. 4. It is seen in fig. 4 that for the lowest magnetic fields there is a slight falling off of the curve. Since this effect was not observed in earlier measurements (*fig.* 2), we believe it is an experimental error in calibration against the platinum standard. Our relative error comparing data at different temperatures is estimated at $\pm$ 1 %, but absolute values compared over a period of time are only good to $\pm$ 2 %.

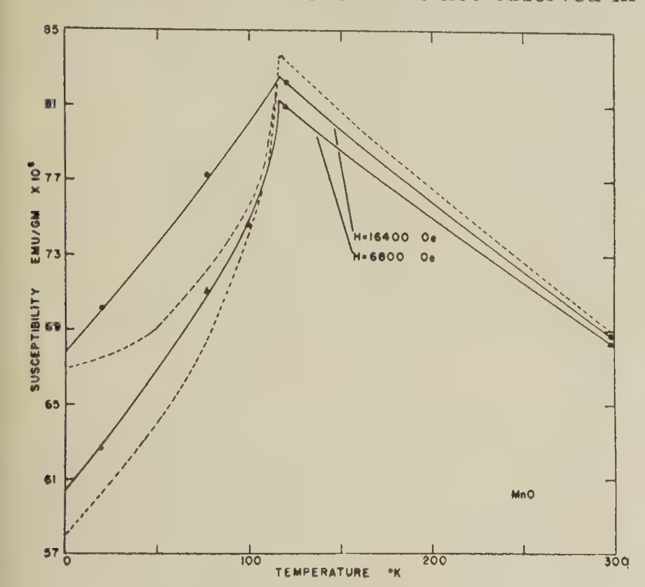


Fig. 3. — Magnetic susceptibility as a function of temperature. The dotted line is the powder data of Bizette, Squires and Tsaï.

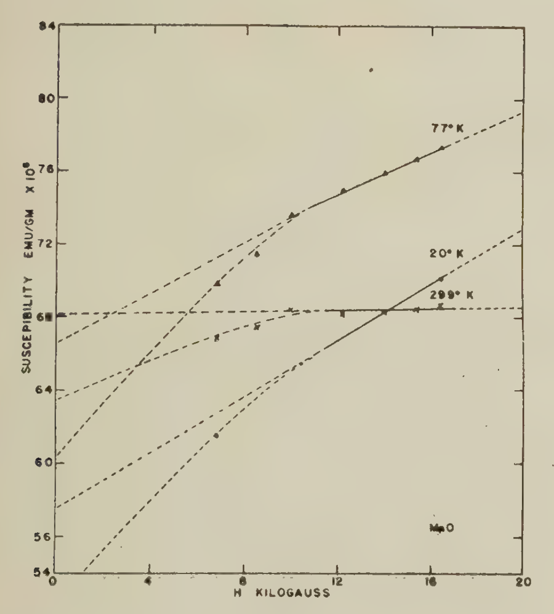


Fig. 4. — The magnetic susceptibility in fields 6 800 to 16 400 Oe.

The susceptibility of the MnO is isotropic and this result is similar to that found by Singer [5] for annealed NiO single crystals. The field dependence of the susceptibility of the MnO crystal is larger than that found for the powder material and there is some field dependence even in the paramagnetic region. In fields up to 16 400 oersteds and at 77 °K the susceptibility is approximately linear in H and there is no hysteresis effect.

From neutron diffraction studies by several investigators [6], [7], it has been determined that spins lie in ferromagnetic (111) planes. Theoretical work by Kaplan [8], also Keffer and O'Sullivan [9], lead to the interpretation that a very strong anisotropy K_1 holds the spins in this plane, but that a much smaller anisotropy K_2 exists in the (111) plane. Also applicable to MnO is the uniaxial case with a single anisotropy constant K which Nagamiya [10] has discussed.

The above theories give an equation of the following form for low magnetic fields.

$$\chi_p \approx \chi_{//} + (\chi_\perp - \chi_{//})\left(\frac{2}{3} + ah^2\right) \text{ for } h^2 \ll 1$$

where $\chi_{//}$ and $\chi_\perp$ are the susceptibilities parallel and perpendicular to the spin axis, χ_p is the powder or measured value, and $h = H/H_c$. The critical magnetic field H_c causes the spins to switch to a crystallographic direction closer to $\chi_\perp$. For $a = 2/15$, $H_c = [2K/(\chi_\perp - \chi_{//})]^{1/2}$; when $a = 1/45$ $H_c = [6K_2/(\chi_\perp - \chi_{//})]^{1/2}$. Using our data for 20 °K we obtain, $\chi_\perp = 87.1 \times 10^{-6}$ emu/gm, $H_c = 24\,000$ oersteds and $K = 1.1 \times 10^5$ ergs/cc for Nagamiya's uniaxial case, while $\chi_\perp = 87.6 \times 10^{-6}$ emu/gm, $H_c = 14\,700$ oersteds, and $K_2 = 1.5 \times 10^4$ ergs/cc for the Keffer-O'Sullivan conditions. The values of the anisotropy obtained from our data are smaller than obtained previously [7] from the powder data. It is interesting that the calculated value of $\chi_\perp$ (at 20 °K) is about 87 $\times 10^{-6}$ and this is the same value used for the powder data by Keffer.

The isotropic susceptibility is interpreted to mean that antiferromagnetic domains are present causing the spin axis to average out to the polycrystalline value in a manner similar to the NiO case [5]. Néel [11] has suggested that domain wall motion might contribute to the field dependence of the magnetic susceptibility and it cannot be excluded in this case, especially since differences between powder and single crystal must be accounted for.

The field dependence observed in the paramagnetic region may be due to short range order, which has been reported from neutron diffraction results [6]. According to the interpretation of Wangsness [12], short range order in this temperature region (116 °K to 250 °K) in MnO also has the effect of decreasing microwave resonance absorption [13].

Further experiments are necessary before more definite conclusions can be stated concerning the most appropriate values of H_c and K.

Note added at time of presentation. It has been found that the measurements made at 20 °K are not reproduceable. This is now being studied.

REFERENCES

[1] BIZETTE, SQUIRE and TSAI, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, 449.
[2] NÉEL (L.), *Ann. Physique*, 1936, **5**, 256.
[3] VAN VLECK (J. H.), *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 85.
[4] MCGUIRE (T. R.) and LANE (C. T.), *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 489.
[5] SINGER (J. R.), *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 929.
[6] SHULL, STRAUSER and WOLLAN, *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 333.
[7] CORLISS, ELLIOTT and HASTINGS, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 924.
[8] KAPLAN (J. I.), *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1709.
[9] KEFFER (F.) and O'SULLIVAN (W.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 637.
[10] NAGAMIYA (T.), *Progr. Theor. Phys.*, Japan, 1951, **4**, 342.
[11] NÉEL (L.), Proc. of the International Conference on Theoretical Physics, Tokyo and Kyoto, 1954 (Science Council of Japan, Tokyo, 1954).
[12] WANGSNESS (R. K.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 142.
[13] MAXWELL (L. R.) and MCGUIRE (T. R.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 279.

DISCUSSION

Question by S. Foner. — Although the purity of of this MnO crystal appears to be better than 95 % MnO, this data should be taken with some caution. Our measurements on a part of this crystal showed that the magnetic moment at 4.2 °K was not a linear function of applied field. Furthermore, it appeared that the susceptibility increased as the temperature was decreased from about 70 °K to 4.2 °K.

Such results disagree with the behavior of "simpler" antiferromagnets (see our contribution to this Colloque, p. 336). We have observed that Mn_3O_4 becomes ferrimagnetic at about 50 °K. An impurity of a few percent of Mn_3O_4 in this material would be sufficient to produce the observed effects.

Mr. McGuire. — We have tried to estimate the amount of ferromagnetic impurity in this sample from measurements at liquid helium temperatures (*fig.* 5). The curve marked 1st run is after the initial cooling and shows a steep positive slope much greater than a 77 °K. All subsequent measurements followed the curve marked 2nd run which has the form typical of a ferromagnetic

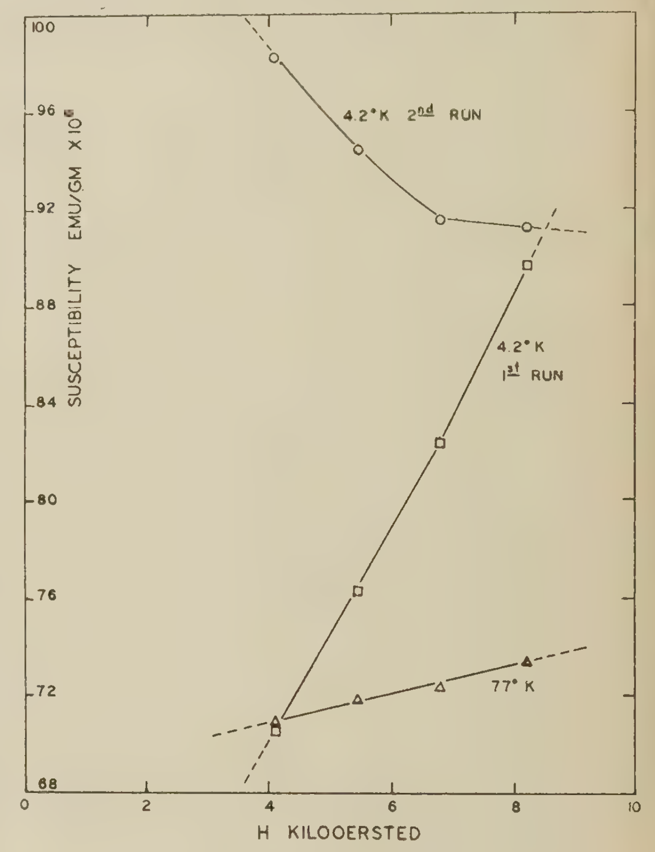


FIG. 5. — The magnetic susceptibility of MnO single crystal at 4.2 °K.

impurity. Using the standard Honda-Owen method the impurity concentration was found to be .01 gms per cm³ (assuming Mn_3O_4 as the impurity). This concentration value is probably somewhat low since the impurity might not be saturated and further there is the problem of separating the antiferromagnetic behavior from the effect of the ferromagnetic impurity. For temperatures at 77 °K and above the susceptibility measurements were reproducible and there was no evidence of a ferromagnetic impurity.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 20, FÉVRIER-MARS 1959, PAGE 427

ANTIFERROMAGNÉTISME DE L'ALLIAGE, $Pd_3 Mn_2$

Par J. P. BURGER, R. WENDLING et J. WUCHER,
Laboratoire Pierre-Weiss, Strasbourg, France.

Résumé. — L'alliage Pd_3Mn_2 est antiferromagnétique à l'état désordonné. A l'état de surstructure, obtenu par un recuit approprié, on observe une rémanence thermomagnétique σ_r étroitement liée au point de Néel $t_c = 320$ °C de l'état désordonné : 1) σ_r est détruite en chauffant au delà de t_c. 2) La trempe en présence d'un champ n'est efficace qu'à partir de t_c.

Abstract. — In the disordered state the alloy Pd_3Mn_2 is antiferromagnetic. By appropriate annealing, one obtains a superstructure which presents a thermomagnetic remanence, related to the Néel point of the disordered state, at $t_c = 320$ °C : 1) σ_r is destroyed by heating above t_c. 2) Quenching in a magnetic field is effective only below t_c.

Grube et Winkler [1], dans leur étude du système palladium-manganèse, ont trouvé que la structure cubique à faces centrées de l'alliage à 40 % atomique de manganèse se transforme à 1 175 °C en une structure tétragonale à faces centrées, avec une répartition statistique des atomes dans le réseau. Ces auteurs signalent pour cette phase, dont le domaine d'homogénéité s'étend de 35 à 45 % atomique de manganèse à 600 °C, l'apparition au-dessous de 530 °C d'un état à surstructure, avec un comportement ferromagnétique en dessous de 350 °C.

Nous avons cherché à préciser les propriétés magnétiques de l'alliage Pd_3Mn_2 à l'état désordonné et à l'état ordonné. Les échantillons étudiés ont été préparés par fusion au four à induction sous atmosphère d'argon purifié, à partir de manganèse distillé et de palladium physiquement pur.

I. **État désordonné.** — Une trempe dans un bain d'huile à partir d'une température supérieure à 530 °C permet l'étude thermomagnétique de l'alliage à l'état désordonné entre 15 °C et 400 °C, température au voisinage de laquelle les effets de transformation désordre-ordre commencent à se manifester. A température croissante, la susceptibilité croît pour passer par un maximum vers 320 °C (*fig.* 1). Entre 600 °C et 1 300 °C (tableau) l'alliage suit la loi de Curie-Weis $(\chi_M + 96)(T + 430) = 8{,}4$, ce qui correspond à un moment de 5,8 magnéton de Bohr pour la demi-molécule $Pd_{1,5}Mn$. Ce moment peut être attribué au *seul* atome de manganèse, qui se trouverait dans l'alliage à l'état d'ion bivalent Mn^{++} (moment théorique 5,9 μ_B).

II. **État ordonné.** — La figure 2 représente la variation de χ en fonction de la température dans un champ de mesure de 2 500 Œrsteds pour l'alliage recuit pendant 170 heures à 480 °C. Les susceptibilités, notablement plus élevées que celles de l'état désordonné ($\chi_{15°C}$ augmente de 15.10^{-6} à 150.10^{-6}), passent par un maximum prononcé vers 210 °C.

La susceptibilité est indépendante du champ à des températures supérieures à 320 °C, température de Néel de l'état désordonné. La figure 2*a* repré-

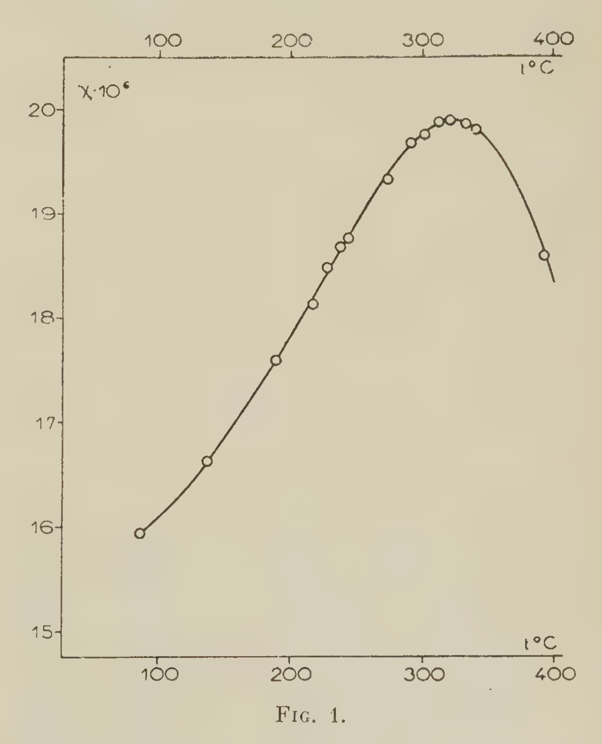


Fig. 1.

sente la variation de χ en fonction du champ à température ambiante. Pour une série de températures comprises entre 15 °C et 320 °C la variation de χ avec le champ est plus complexe et fera l'objet d'une étude ultérieure. Lorsque l'on dépasse 530 °C, la substance revient très rapidement à l'état désordonné, invariablement caractérisé par la courbe de la figure 1.

TABLEAU

T °K	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M + 96$	$(\chi_M + 96)(T + 430)$
925	14,23	6 212	8,42
994	13,51	5 904	8,41
1 111	12,50	5,471	8,43
1 181	11,93	5 224	8,42
1 265	11,33	4 967	8,42
1 330	10,85	4 762	8,38
1 409	10,42	4 577	8,42
1 520	9,80	4 308	8,40
1 477	10,04	4 413	8,42
1 594	9,43	4 151	8,40

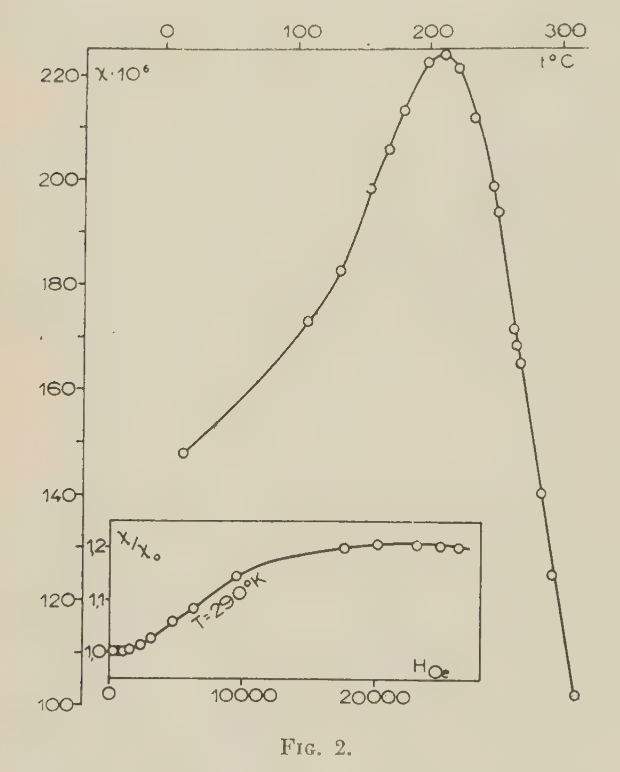


FIG. 2.

III. **Rémanence thermomagnétique** [2]. — Nous avons laissé refroidir l'alliage, à l'état de surstructure, caractérisé par la courbe de la figure 2 dans un champ magnétique de l'appareil de mesure. A température ambiante on observe alors, superposée à l'aimantation primitivement mesurée (§ II), une aimantation parallèle au champ appliqué pendant le refroidissement. Cette aimantation superposée (σ_r), se manifeste dans la balance de translation Foëx-Forrer, par une attraction supplémentaire ou une répulsion de même grandeur selon que le champ de mesure est de même sens ou de sens opposé au champ appliqué pendant le refroidissement.

Cette aimantation est rigidement liée à l'échantillon, car elle n'est plus décelable dans notre méthode lorsqu'on tourne l'échantillon de 90° par rapport au champ. Au fur et à mesure que l'on chauffe l'échantillon, σ_r diminue (*fig.* 3) pour dispa-

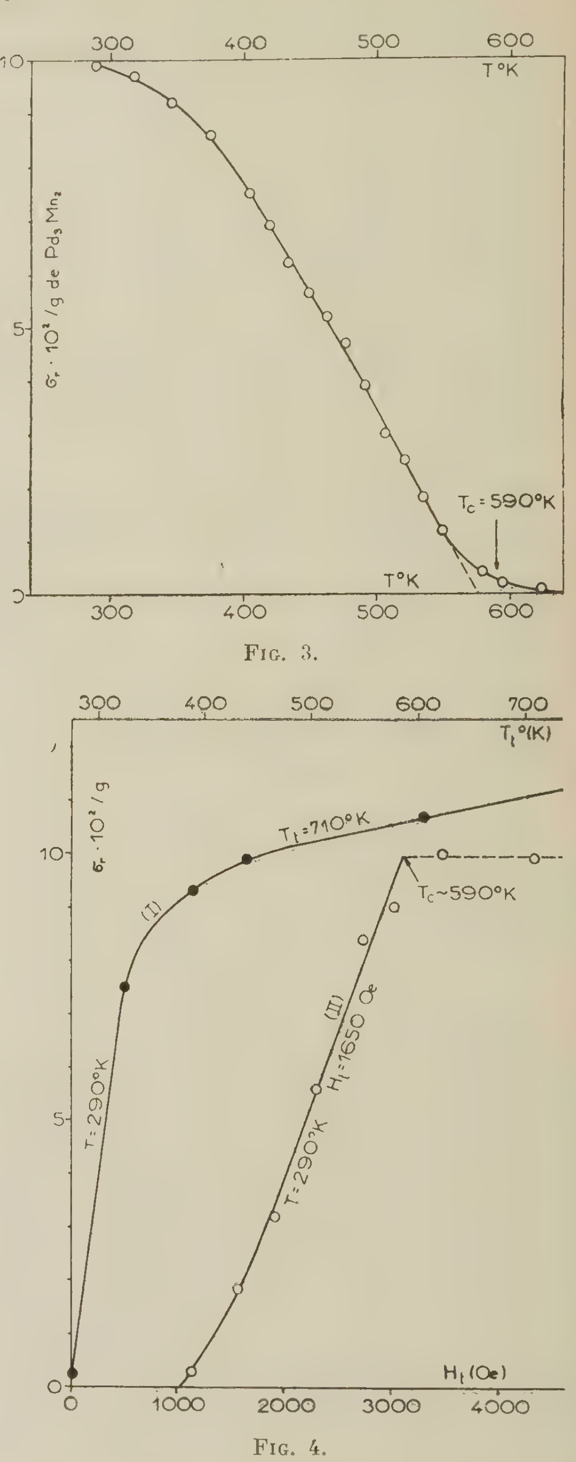


FIG. 3.

FIG. 4.

raître au voisinage de $t_c = 320$ °C, point de Néel de l'état désordonné.

Refroidi à partir d'une même température ($T_t = 440$ °C) jusqu'à la température ordinaire dans des champs différents, l'échantillon acquiert

des aimantations dont les valeurs sont portées (*fig.* 4 I) en fonction du champ de trempe. La figure 4 II représente les aimantations obtenues par des refroidissements à partir de diverses températures jusqu'à la température ambiante en présence d'un champ de 1 650 Œrsteds.

L'intervalle de température, dans lequel le refroidissement dans un champ magnétique de 1 650 Oe est efficace pour l'apparition d'une aimantation rémanente superposée s'étend de 110 °C à 320 °C, point de Néel de la phase désordonnée. Il faut cependant remarquer que l'alliage à l'état désordonné ne présente aucune thermorémanence.

Le matériel expérimental que nous avons pu rassembler jusqu'à présent ne nous permet pas d'interpréter tous les phénomènes observés. Nous espérons que l'étude systématique que nous avons entreprise aboutira à une telle interprétation.

RÉFÉRENCES

[1] Grube (G.) et Winkler (O.), *Z. Elektroch.*, 1936, **42**, 815.

[2] Perakis (N.), Wucher (J.), Parravano (G.) et Wendling (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, n° 21.

DISCUSSION

M. Vogt. — Nous avons obtenu des résultats semblables pour les alliages Pd-Cr. Après un recuit à env. 500 °C on trouve des maxima de la susceptibilité. La température de Néel augmente avec la concentration de Cr. De la variation avec la température de la susceptibilité au-dessus de la température de Néel, on peut déduire des droites de Weiss avec des θ positifs. On peut supposer qu'il y a ici une superposition de couplage antiferromagnétique et ferromagnétique. Mais il y a une différence aux résultats des Pd-Mn : nous n'avons pas trouvé des propriétés ferromagnétiques vraies ; la susceptibilité ne dépend pas du champ en dessous de 90 °K environ. Les propriétés de ces alliages sont semblables à celles des alliages Cu-Mn. Les résultats seront publiés par Dr. Gerstenberg dans la *Ztschr. f. Metallkunde.*

M. Wucher. — Il ne semble pas nécessaire d'introduire un couplage ferromagnétique superposé à un couplage antiferromagnétique pour interpréter les propriétés thermorémanentes de Pd_3Mn_2, ainsi que celles de NiO et CrSb. En supposant l'existence des domaines antiferromagnétiques, la thermorémanence observée pourrait être une propriété générale de tous les antiferromagnétiques non rigoureusement stoechiométriques, pourvu que dans un mono-domaine les vacances ou les excès au porteur de moment soient répartis d'une façon privilégiée sur des sites à spin parallèle.

MAGNÉTISME DES COMPOSÉS DÉFINIS DU SYSTÈME Mn-Au

Par André J. P. MEYER,
Laboratoires Pierre-Weiss, Strasbourg, France.

Résumé. — Le diagramme des alliages manganèse-or comprend à dilution croissante du manganèse une série de composés dont on a étudié les propriétés magnétiques : Mn_3Au est paramagnétique constant, MnAu et $MnAu_3$ sont antiferromagnétiques, $MnAu_2$ est métamagnétique, $MnAu_4$ est ferromagnétique. L'interprétation des états magnétiques en fonction des structures et distances interatomiques selon le schéma des interactions directes n'est pas satisfaisante.

Abstract. — The magnetic properties of the compounds of the manganese-gold system have been investigated. With increasing dilution of manganese one finds that Mn_3Au shows constant paramagnetism, MnAu and $MnAu_3$ are antiferromagnetics, $MnAu_2$ is metamagnetic and $MnAu_4$ is ferromagnetic. A discussion of the magnetic states as a function of structure and interatomic distances according to the principle of direct interactions gives no satisfactory conclusions.

Introduction. — Le diagramme des alliages Mn-Au [1], [2] comprend quatre composés définis : Mn_3Au, $MnAu_2$, $MnAu_3$, $MnAu_4$, ainsi que deux zones de solutions solides stables à basse température, l'une aux environs de la composition équiatomique, l'autre voisine de l'or pur. Cette série d'alliages métalliques du manganèse avec un métal diamagnétique, présente des propriétés magnétiques intéressantes se modifiant au fur et à mesure de la dilution croissante des atomes de manganèse dans l'or. Ils ont déjà été l'objet de travaux d'ensemble concernant leurs propriétés magnétiques [2] et leur résistivité [3].

Nous avons effectué l'étude magnétique précise de ces alliages à l'exclusion jusqu'à présent de la solution solide voisine de l'or pur ; ils ont été obtenus par fusion au four à induction sous atmosphère contrôlée, à partir de manganèse électrolytique et d'or fin, suivie d'une trempe puis de recuits appropriés.

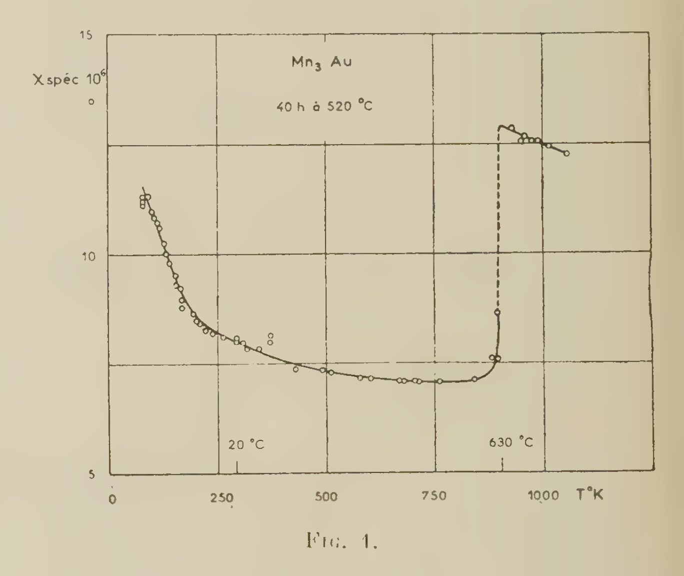


Fig. 1.

Mn_3Au. — La structure de ce composé qui se forme par réaction péritectique n'est pas connue. L'alliage étudié a été trempé à partir de l'état liquide puis recuit 40 heures à 520 °C. La susceptibilité magnétique χ étudiée en fonction de la température T (*fig.* 1) témoigne de la transformation péritectique à 630 °C. Au-dessous de 630 °C χ est très faible et jusqu'à la température ambiante montre une variation similaire à celle du manganèse pur. Au-dessous de 200 °K χ croît rapidement. Le manganèse pur possède à environ 180 °K un faible maximum de χ et une croissance plus importante vers 4 °K [4], [5]. Il y a donc en l'absence de données supplémentaires une certaine analogie entre les comportements magnétiques de Mn_3Au et du manganèse.

MnAu. — D'après le diagramme cité [1] il n'existe pas de composé défini MnAu. De part et d'autre de la composition équiatomique les alliages cristallisent au-dessous de 615 °C dans deux systèmes quadratiques centrés et ordonnés β_1 et β_2 de mailles peu différentes de celle du cube centré désordonné β stable à haute température pour lequel $a \approx 3,25$ Å. Les surstructures de β_1 et β_2 ne sont pas connues.

Nous avons étudié [6] des alliages à 49, 50, 51 % at Mn. Les alliages trempés à partir de l'état liquide, et ceux recuits au-dessous ou au-dessus de 615 °C présentent des propriétés similaires. Ils sont très sensibles aux déformations mécaniques dont il faut éliminer les effets par des recuits comme le montrent les mesures effectuées avant et après recuit sur des limailles d'un alliage à 49,1 % (*fig.* 2 et 3). Pour des alliages non déformés χ étudié

en fonction de T montre un point de Néel T_N aux environs de 250 °C (*fig.* 3 et 4). Au-dessous de T_N,

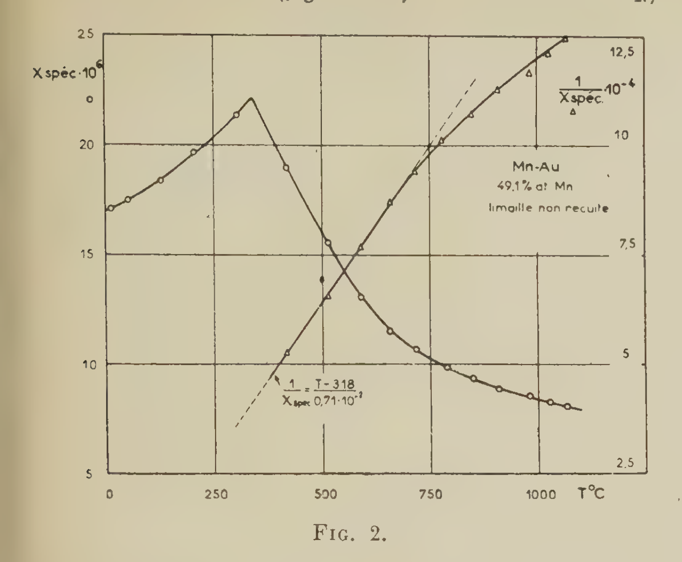


Fig. 2.

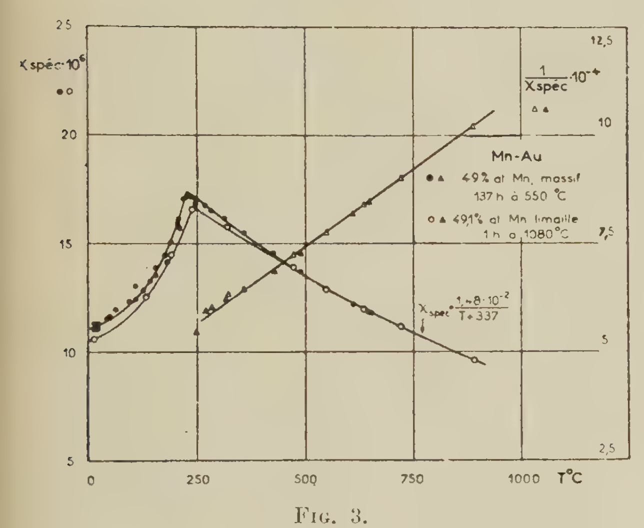


Fig. 3.

χ tend vers $\chi_0 \simeq 10.10^{-6}$ par g, $\simeq \frac{2}{3}\,\chi_{T_N}$ et au-dessus de T_N, $1/\chi$ est une fonction linéaire de T. Les points de Curie paramagnétiques θ extrapolés sont négatifs : pour l'alliage à 50 %, $\theta = -352$ °K et $C \simeq 1{,}50.10^{-2}$ par gramme. On ne note pas d'anomalie vers 615 °C, température de transformation de β_1 et β_2 en β. Ces résultats sont en accord avec ceux de Giansoldati [7] et confirmés par les mesures de résistivité [8].

Morris et Preston [9] ont obtenu des résultats très différents sur des poudres recuites à 450 °C. Par les mêmes recuits prolongés nous avons obtenu une substance dont les propriétés magnétiques s'identifient exactement avec celles de $MnAu_2$ [10], y compris la transformation périctectique à 730 °C révélée par des mesures de χ. Le diagramme Mn-Au actuel [1] n'explique pas ce résultat.

Si on veut interpréter l'antiferromagnétisme de MnAu selon les vues classiques, il faut trouver dans les mailles de β_1, β_2 et β des voisinages entre atomes de manganèse dont les distances soient inférieures à environ 2,83 Å, distance qui dans le cas des composés du manganèse semble être à la limite entre l'antiferromagnétisme et le ferromagnétisme [11], [12]. Les demi-diagonales des cubes sont respectivement de $\simeq$ 2,77 Å pour β_1, et β_2, et $\simeq$ 2,81 pour β ; ces distances satisfont donc au critère ci-dessus mais les déterminations des surstructures devront encore montrer qu'elles correspondent bien à des voisinages Mn-Mn.

$MnAu_2$. — Ce composé cristallise à partir d'un péritectique à 730 °C. Sa structure [13], [14], [15] est quadratique avec $a = 3{,}37$, $c/a = 2{,}60$, les distances Mn-Mn étant données par a. Les propriétés magnétiques de cet alliage ont été étudiées par P. Taglang et nous-mêmes [10] puis par Kussmann et Raub [2]. Dans des champs inférieurs à 10000 Oe, $MnAu_2$ se comporte comme un antifer-

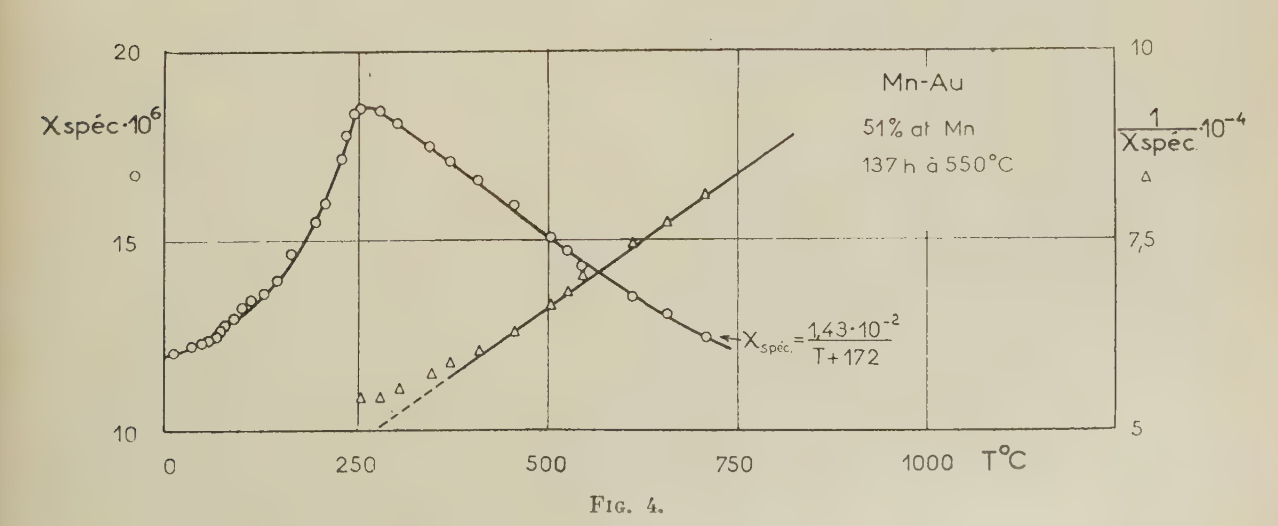


Fig. 4.

romagnétique avec $T_N = 90$ °C, $\chi_0 \simeq 370.10^{-6}$ et dans des champs supérieurs à 20 000 Oe comme un ferromagnétique dont le moment à saturation est de 3,49 μ_B par mol (*fig.* 5). L. Néel [16] a donné

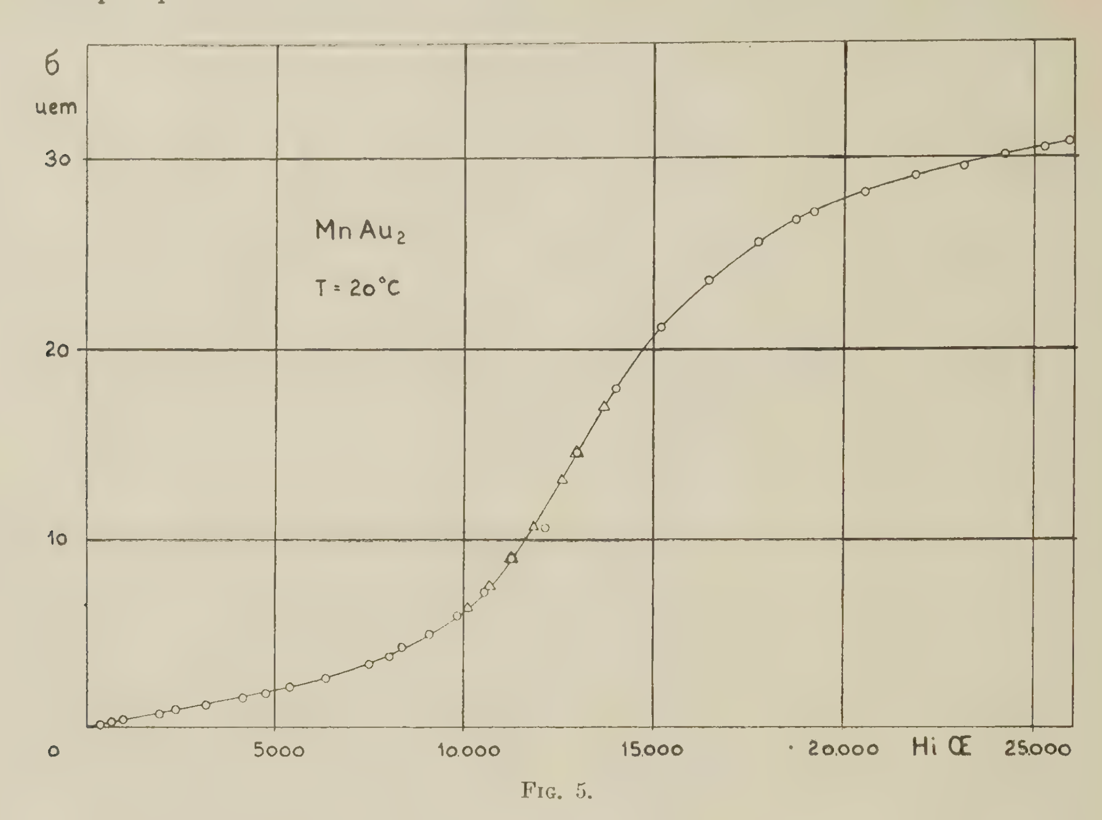


Fig. 5.

l'interprétation théorique du comportement de ce corps qui est à classer parmi les métamagnétiques. Des mesures récentes sur $MnAu_2$ concernent la variation de la résistivité en fonction de T et de H [13], la diffraction des neutrons [14], la variation du champ seuil en fonction d'une pression externe [17] et la résonance magnétique [18].

Dans la maille de $MnAu_2$ il n'existe pas de distance Mn-Mn inférieure à $a = 3{,}37$ Å, distance qui correspond selon les critères admis à des interactions positives. Ces distances séparent les atomes de manganèse à l'intérieur de plans d'atomes de manganèse séparés les uns des autres par deux plans d'atomes d'or. Il serait tentant de supposer une structure magnétique du type de celle de $FeCl_2$ [19] dont propriétés magnétiques et structure sont similaires à celles de $MnAu_2$: parallélisme des spins dans les plans et antiparallélisme entre les plans d'atomes de Fe. Cependant cette structure simple est exclue par les résultats de la diffraction des neutrons, qui n'a pas jusqu'à présent permis de donner la solution du problème.

MnAu$_3$. — Ce composé se forme à 645 °C par surstructure du cube à faces centrées de la phase α. Watanabe [20] a montré que cette surstructure possède deux sortes de distances Mn-Mn : 2,87 et 4,05 Å. Nous avons montré [21] que cet alliage est antiferromagnétique avec

$$T_N = 145 \text{ °K}, \quad \chi_0 \simeq 120.10^{-6} \ (\textit{fig. } 6) ;$$

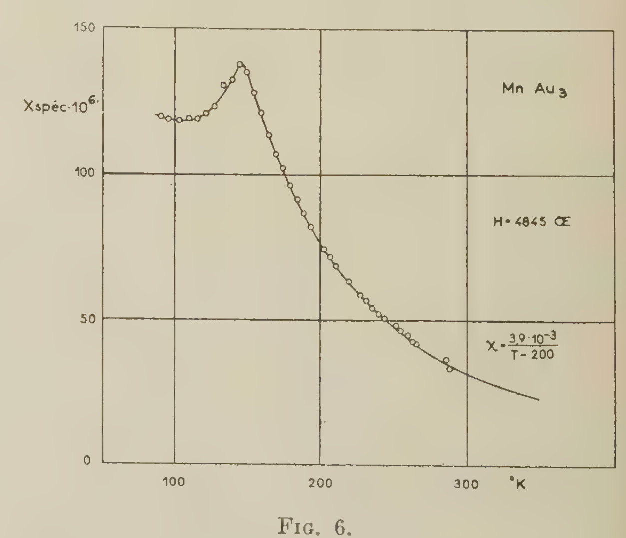


Fig. 6.

au-dessus de T_N, $1/\chi$ ne devient linéaire en fonction de T qu'au-dessus de 400 °K avec $\theta \simeq 200$ °K et $C \simeq 3{,}9.10^{-3}$ par gramme. La phase désordonnée α stable au-dessus de 645 °C se conserve par

trempe, elle est ferromagnétique avec $\theta \simeq 120$ °K.

Il est possible que dans $MnAu_3$ ordonné la distance de 2,87 Å entre atomes Mn soit celle qui donne lieu à des interactions négatives faibles entre atomes de manganèse de deux sous réseaux. La distance de 4,05 donnerait des interactions positives à l'intérieur de chaque sous-réseau. Le ferromagnétisme de la phase désordonnée serait dû à la disparition de la distribution régulière de la courte distance Mn-Mn.

$MnAu_4$. — Cet alliage aussi se forme par surstructure à partir de la phase α, mais à 400 °C, la maille est quadratique [22], les distances Mn-Mn sont de 4,03 et 4,99 Å. Après Kussmann et Raub [2] nous avons montré [23] que $MnAu_4$ est ferromagnétique. Le point de Curie, difficile à définir et ne semblant pas tout à fait réversible, se situe aux alentours de 90 °C, le moment absolu est de 4,15 μ_B par mol., la dureté magnétique est importante : $a = 600$ à 90 °K, et le champ coercitif

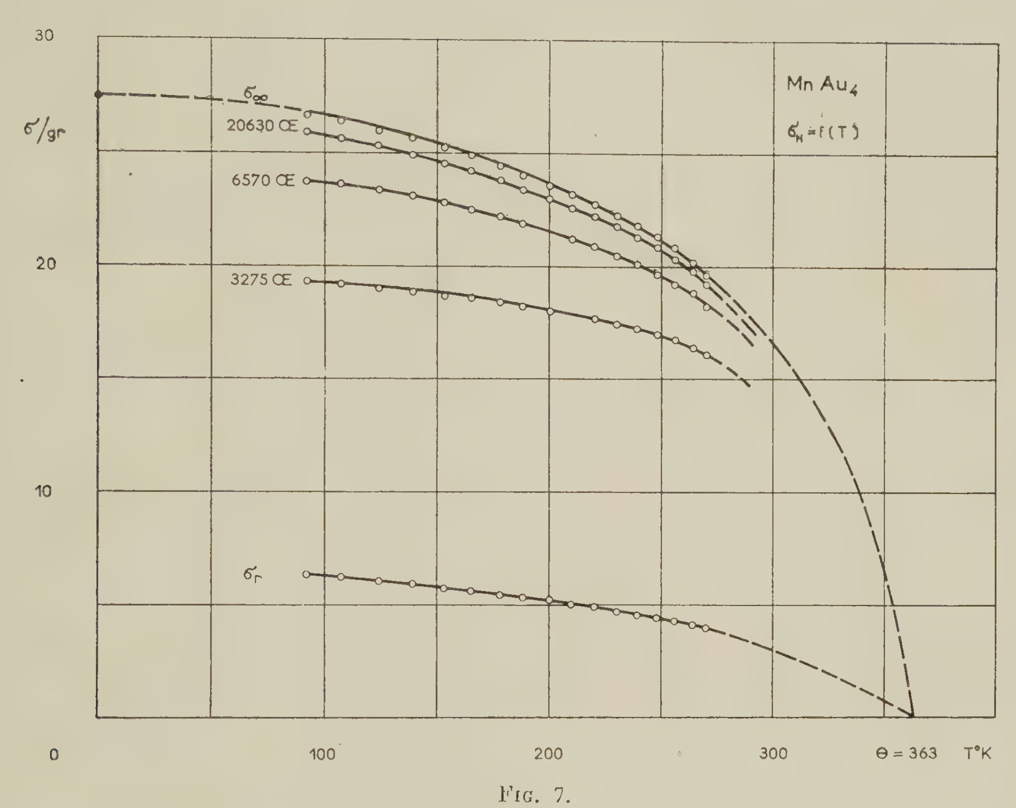


Fig. 7.

élevé : $h_c \simeq 250$ Oe à 293 °K (*fig.* 7). Au-dessus de θ l'alliage présente un paramagnétisme normal. La phase α stable au-dessus de 400 °C se conserve encore par trempe, elle aussi est ferromagnétique avec $\theta \simeq 120$ °K.

Dans la maille de $MnAu_4$, chaque atome de manganèse a comme plus proches voisins 12 atomes d'or et, parmi les seconds proches voisins 2 atomes Mn à 4,03 Å. Dans ces conditions il est difficile d'admettre l'existence d'interactions directes entre les atomes de manganèse bien que la distance de 4,03 puisse correspondre à des interactions d'échange positives. Peut-être faut-il invoquer ici un mécanisme de superéchange ou d'interactions du type *s-d*.

Conclusion. — Les alliages manganèse-or comprennent donc une série de composés définis aux propriétés magnétiques très différentes : paramagnétisme constant, antiferromagnétisme, métamagnétisme, ferromagnétisme. Nous avions pensé pouvoir mettre ces différentes propriétés en relation avec le schéma classique du champ moléculaire fonction des distances interatomiques. Cependant, cette interprétation se heurte à des difficultés certaines dans les cas de $MnAu_4$ et de $MnAu_2$, et d'autre part, négligerait la variation progressive des propriétés magnétiques du paramagnétisme constant vers le ferromagnétisme en fonction de la teneur croissante des alliages en atomes diamagnétiques, relation qui n'est peut-être pas le simple fait du hasard.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Raub (E.), Zwicker (U.) et Baur (H.), *Z. Metallkunde*, 1953, **44**, 312.
[2] Kussmann (A.) et Raub (E.), *Z. Metallkunde*, 1956, **47**, 9.

[3] Eicke (H.), *Z. Metallkunde*, 1958, **49**, 157.
[4] Serres (A.), *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 377.
[5] Kriessman (C. J.) et McGuire (T. R.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 936.
[6] Meyer (A. J. P.), à paraître.
[7] Giansoldati (A.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 342.
[8] Giansoldati (A.) et Linde (J. O.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 341.
[9] Morris (D. P.) et Preston (R. P.), *Proc. Phys. Soc.*, 1956, B **69**, 849.
[10] Meyer (A. P. J.) et Taglang (P.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 457 et Colloque National de Magnétisme de Strasbourg, juillet 1957.
[11] Meyer (A. P. J.) et Taglang (P.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 63 S.
[12] Forrer (R.), *Ann. Physique*, 12e série, 1952, **7**, 605.
[13] Smith (J. H.) et Street (R.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B **70**, 1089.
[14] Herpin (A.), Mériel (P.) et Meyer (A. P. J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**.
[15] Michel (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2532.
[16] Néel (L.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 1549.
[17] Klitzing (K. H. v.) et Gielessen (J.), *Z. Physik*, 1958, **150**, 409.
[18] Asch (G.) et Meyer (A. J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 1180.
[19] Herpin (A.) et Mériel (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **245**, 650.
[20] Watanabe (D.), International Conference of Cristallography, juillet, 1957.
[21] Meyer (A. J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1957, **244**, 2028.
[22] Watanabe (D.), *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 483.
[23] Meyer (A. J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2315.

DISCUSSION

Mr. Jacobs (Comment.). — Dr. J. S. Kasper and I are investigating the composition $MnAu_3$ by neutron diffraction and by high field magnetization curves ($H \sim 140 \times 10^3$ oersted). In our *preliminary* results we observe an upward inflection of the magnetization curve, but not as sharp a rise as you have observed in $MnAu_2$. Your calculations suggested a threshold field for such a rise near 60×10^3 oersted. Further experiments are in progress.

SOME MAGNETIC PROPERTIES OF PLATINUM-RICH Pt-Fe ALLOYS

By J. CRANGLE,
Department of Physics, The University, Sheffield 10, England.

Résumé. — On présente les résultats des mesures de la susceptibilité magnétique et de l'aimantation spontanée des alliages platine-fer ayant la structure cubique à faces centrées et une composition voisine de Pt_3Fe et également des alliages contenant moins de fer. Au voisinage de la surstructure Pt_3Fe il semble que les alliages sont antiferromagnétiques quand ils sont ordonnés et ferromagnétiques quand ils sont désordonnés. Les alliages les plus dilués sont ferromagnétiques jusqu'à 2 at. % de fer.

Abstract. — Measurements of magnetic susceptibility and spontaneous magnetization on face centred cubic platinum-iron alloys having compositions around Pt_3Fe and also on alloys with lower iron contents, are reported. In the Pt_3Fe superlattice region the alloys appear to be antiferromagnetic when ordered and ferromagnetic when disordered. The more dilute alloys are ferromagnetic, even down to 2 at. % of iron.

The existence of superlattices in platinum-rich solid solution alloys containing chromium, manganese or iron has been known for some time. In each case, the face-centred cubic solid solution based on platinum extends from 0 % to well above 25 % of the solute. The superlattices all exist over a range of composition, with maximum ordering at the 25 % composition, and are of the $AuCu_3$ type. They are stable up to temperatures of the order of 700 °C and above, and are easily formed.

Ferromagnetism has been previously detected in the platinum-rich solid solutions, by Friedrich and Kussman (1935) for the platinum-chromium system, by Auwärter and Kussman (1950) for platinum-manganese, and Kussman and von Rittberg (1950) for platinum-iron. In the two systems platinum-chromium and platinum-manganese the strongest ferromagnetic effects were reported to occur near the composition of maximum superlattice. For platinum-iron, however, the 25 % alloy was found not to be ferromagnetic under the conditions used by Kussman and von Rittberg : the ferromagnetic properties developed on both sides of this composition.

In the present work, the magnetic susceptibility of various platinum-iron alloys near the Pt_3Fe composition has been measured as a function of temperature. It has been found that in general the Curie-Weiss Law is obeyed at high temperatures, extrapolating towards a paramagnetic Curie point θ_p which depends on composition. The observations are typified by the results shown in fig. 1, which refer to an annealed alloy containing 26.3 atomic percent of iron. In this case θ_p is about — 90 °K. On cooling this alloy below room temperature, deviations from the Curie-Weiss Law begin at about 200 °K. The susceptibility rises to a distinct maximum at 105 °K, and then falls at lower temperatures. At about 50 °K another increase in susceptibility begins.

In most cases, susceptibilities were measured in an

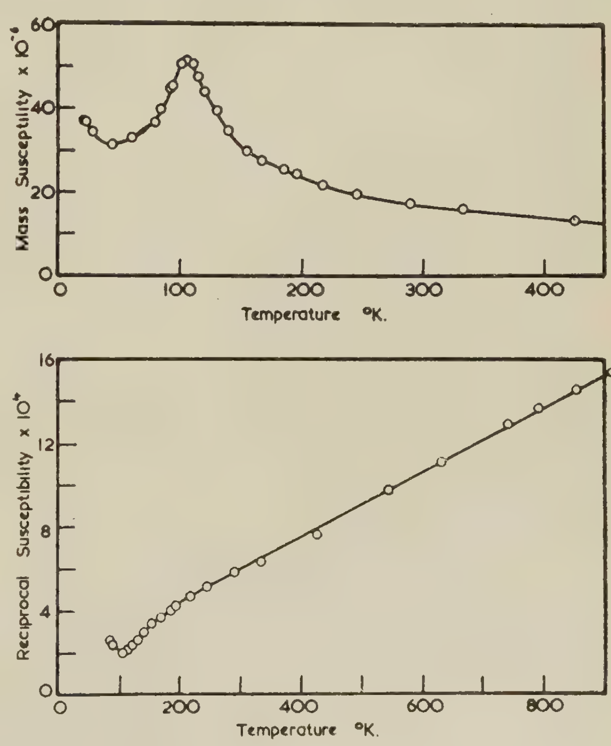


Fig. 1. — Susceptibility of annealed 26.3 % PtFe alloy.

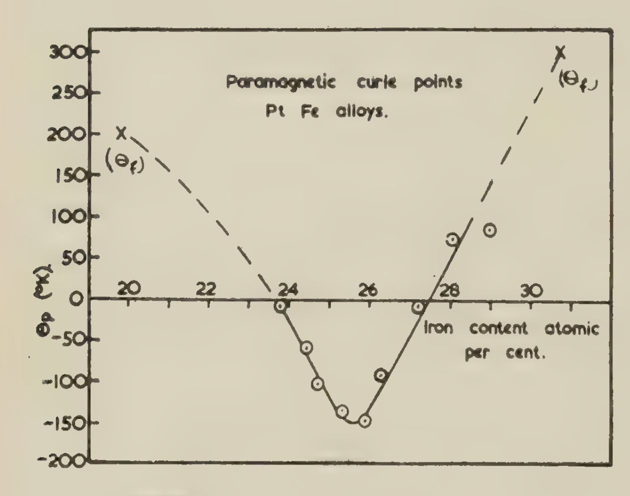
applied field of 8.2 kilo-oersteds. In the alloy to which fig. 1 refers, measurements were also made in a range of field strengths between 2.5 and 10.8 kilo-oersteds at temperatures of 20°, 80°, 200° and 290 °K. No significant variation of the sus-

ceptibility with field was detected here, implying that no ferromagnetism was present. All the measurements were repeatable, and no time-dependent effects were discovered.

The presence of the superlattice in this non-ferromagnetic specimen has been confirmed by X-ray examination, and diffraction observations made at 80 °K showed that no major phase transformation was associated with traversing the peak in the susceptibility-temperature curve.

All these observations seem to suggest the existence of antiferromagnetism in the ordered state of alloys near to the 25 % composition.

The effect of composition variations is shown in fig. 2. The lowest value of θ_p was about



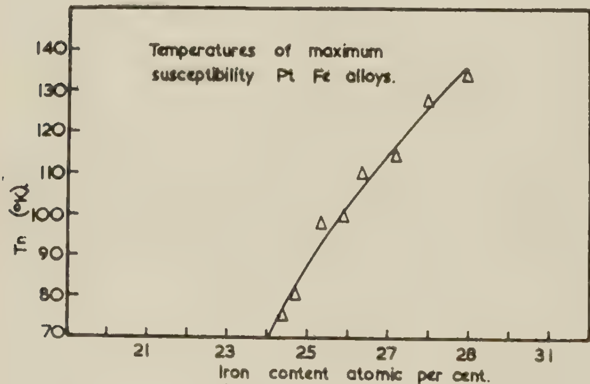


FIG. 2. — Variation of θ_p and T_n with composition for annealed PtFe alloys.

— 150 °K, at a composition of about 25.5 atomic percent of iron. It was below 0 °K between 23.7 % and 27.2 %, otherwise having positive values. The temperature T_n of the susceptibility maximum also changes with composition, being below 80 °K at 24.5 % and above 130 °K at 29.0 % of iron. The shape of the susceptibility peak depends on the iron content, being rather obtuse when it occurs at the lower temperatures and becoming very acute at about 27 % of iron and above.

In some alloys possessing low but positive values of θ_p, a dependence of susceptibility on applied field was detected at the lower temperatures. This appeared to have the characteristics of the development of a weak ferromagnetism superimposed on the paramagnetic properties also present at the higher temperatures. The magnetization, estimated from the variation of the apparent susceptibility with field, changed with temperature after the general manner of a normal ferromagnetic. In the 28.0 % alloy, the specific magnetization (extrapolated to zero temperature) was rather less than 1.0×10^{-2} e. m. u./gm, and the ferromagnetic Curie point θ_f of this component was about 230 °K. In this same alloy θ_p was + 85 °K and T_n just below 130 °K. At the somewhat higher iron content of 30.7 %, the alloy appeared to have all the properties of a normal ferromagnetic: its magnetization at the absolute zero corresponded to a mean moment of 0.07 Bohr magnetons per atom, and its Curie point θ_f was 300 °K.

At compositions with lower iron contents than 24 %, quite strong ferromagnetism develops rapidly. In the 19.8 % alloy the mean moment per atom at zero temperature was 0.28 and at 13.4 % it was 0.65 Bohr magnetons. Ferromagnetism is still present at only 2 % of iron.

It was found that in those alloys in the centre of the composition region studied, which showed no ferromagnetism in the annealed state, the application of cold work caused them to become quite strongly ferromagnetic, even at room temperature. In the 26.3 % alloy, the mean moment per atom of material powdered by means of a file was 1.22 Bohr magnetons. X-ray examination of this same powder showed that its structure was still face-centred cubic. The lattice parameter was apparently the same as for the undeformed material, but no superlattice reflexions were observed. The production of ferromagnetism cannot possibly have arisen primarily from an undetected precipitation of iron from solution, for if the magnetization were attributed wholly to the iron present, the iron atoms would each have a moment of about 4.6 Bohr magnetons. This is more than twice the value normally observed in metallic iron. Annealing removed the ferromagnetism and restored the superlattice reflexions. It is tentatively suggested that the primary effect of the cold work was to destroy the superlattice, and that the disordered state is ferromagnetic.

Another interesting and surprising feature of the ferromagnetic alloys is the strong magnetization of the alloys with the smallest iron contents. In the 13.4 % alloy, if all of the magnetic moment resided on the iron atoms, they would each have a moment of 4.8 Bohr magnetons. Also, in such an

alloy, the mean separation of the iron atoms is very large indeed, compared with the usual interatomic distances in other ferromagnetic iron alloys in which iron is the solvent.

Further work on this and related problems is at present in progress.

REFERENCES

Auwarter and Kussmann, *Ann. der Physik*, 1950, **7**, 169.
Friedrich and Kussmann, *Phys. Z.*, 1935, **36**, 185.
Kussmann and von Rittberg, *Ann. der Physik*, 1950, **7**, 173.

DISCUSSION

Mr. Wohlfarth. — The result that very small amounts of iron causes ferromagnetism to appear in these dilute alloys may mean that the platinum itself becomes the carrier of ferromagnetism, in agreement both with results for palladium alloys and also with my ideas on these alloys, based on the collective electron treatment (*J. Phys. Chem. Solids*, 1956, **1**, 35). There is also an old idea that the number of effective carriers in platinum is smaller than that in palladium. On the other hand, small amounts of iron in gold (Kaufmann) also causes ferromagnetism to appear, and here the explanation is presumably different. The question remains open, but is one of great interest.

Mr. Crangle. — While it is true that the magnetic moment per iron atom when iron is dissolved in different solvents differs, this does not prevent the iron from being the carrier of the moment. Different states of ionisation of the iron are presumably possible, depending on the solvent.

M. Voigt (Remarque). — Dans les alliages Pt-Cr, on trouve du ferromagnétisme, mais on ne le trouve pas dans les alliages Pd-Cr.

Mr. Kikuchi. — In the solid solution region of the dilute Fe alloy, the Curie point is expected to vanish at a certain finite concentration of Fe. (A theoretical analysis is to be published by Sato, Arrott and Kikuchi.)

Mr. Crangle. — The measured Curie point is proportional to the Fe concentration, and passes through 0 °K at 0 % Fe. There is no indication of the Curie point vanishing down to 2 atomic % of Fe.

THE TRANSITION IN CHROMIUM AND IN SOME ALLOYS OF CHROMIUM WITH SMALL AMOUNTS OF OTHER TRANSITION ELEMENTS

By G. DE VRIES,

Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands.

Résumé. — On étudie le point de transition du chrome à 38 °C en mesurant l'influence de l'addition de petites quantités des autres éléments de transition (V, Mn, Fe, Co ou Ni) sur la résistance électrique et l'effet Hall. Les résultats prouvent la nature électronique de la transition.

Abstract. — The transition in chromium at 38 °C is investigated by measuring the influence on the electrical resistance and the Hall effect of alloying with about 1 at. % of V, Mn, Fe, Co or Ni. The results prove the electronic nature of the transition and give an indication of the identity of the 38 °C transition with the Néel point.

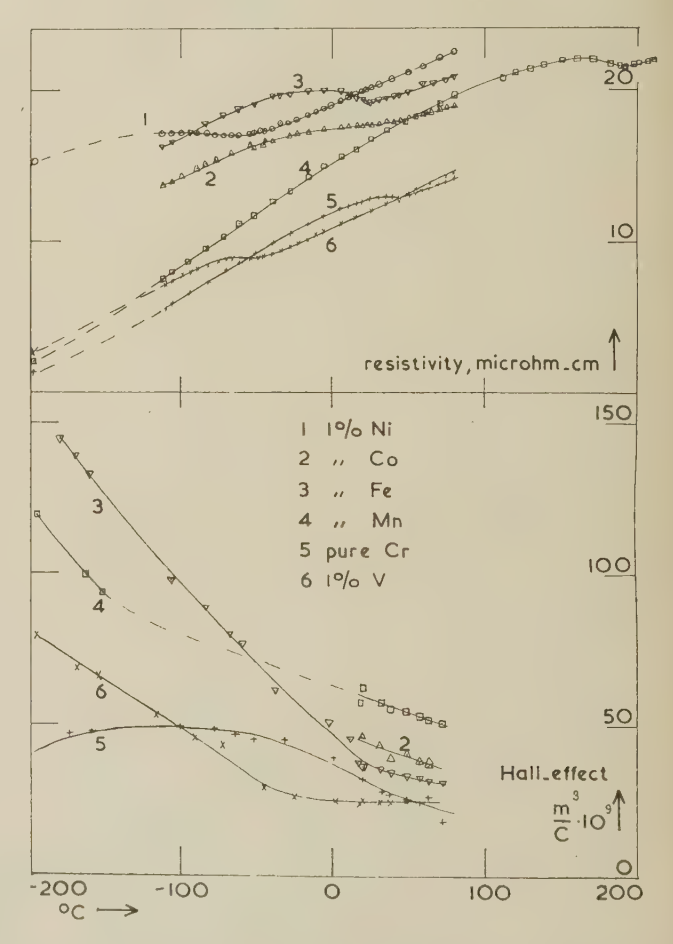
The antiferromagnetism of the pure chromium metal has, it seems, been rather a mystery ever since its discovery by Shull and Wilkinson [1]. Contrary to all known antiferromagnetic or ferromagnetic solids no other properties have been found that showed anomalies at 450 °K the reported transition temperature. On the other hand, at 38 °C many physical properties of chromium do show anomalies. The nature of the transition underlying these anomalies is by no means clear. One is tempted to identify this transition with the disappearance of antiferromagnetism. However no conclusive evidence has been presented in favour of this supposition [2, 3, 4]

In order to investigate this possibility a series of alloys with about one at. % of the transition metals V, Mn, Fe, Co, Ni, was prepared. The magnetic coupling of the chromium with the other metal may be expected to change the Néel temperature, just as, in the case of ferromagnetic alloys, the Curie temperatures. These alloys were prepared for us by Professor Fast of Eindhoven. The results of measurements of the resistivity and the Hall constant are shown in the figures. The curves for the pure chromium agree with the earlier measured values on ductile chromium that was supplied by Dr. Wain, Melbourne [5].

Some measurements were started on the magnetic susceptibility of the alloy. However the probable presence of Cr_2O_3 that has its Néel temperature at about 40 °C caused some difficulty.

In discussing our results it should be remarked first that Cr_2O_3 cannot be responsible for the anomaly found in Cr metal. Also a sample of in hydrogen at 1 400 °C purified Cr showed the same anomaly in Young's modulus as is reported by other authors [2, 4]. Another argument is found in the case of the Ni alloy where the transition temperature is shifted downwards considerably though Ni cannot be expected to enter the oxide.

Considering now the figures it is seen that V and Mn cause a very large shift in transition temperature respectively down to about — 50 °C, and



up to about 190 °C. This would be expected for a Néel transition as V is not magnetic at all [1] and Mn in the body centred cubic structure probably would have a high Néel temperature [6].

It is somewhat difficult to reach similar conclusions in the case of the other metals that are farther removed from Cr in the periodic table of elements. (Compare the case of the ferromagnetic element Co alloyed with small amounts of Ni or Fe on the one hand, and Mn and Cr on the other hand.)

The effect of alloying on the Hall constant is very striking. There appears to be a correlation between the temperatures below which the Hall constant appears to rise strongly and the temperature at which the anomaly in the resistance occurs. This is especially clear in the case of the V and the Fe alloy. The Mn alloy that is still far beneath its transition point at room temperature also has the highest Hall constant there. All constants are positive and very large, though a factor 100 smaller than indicated in the figure. (Cu has a Hall constant of about $-5{,}5 \times 10^{-11}$). The highest value measured for the Fe alloy corresponds to about one hole per 20 atoms. In this connection it must be reported that the antiferromagnetic alloy 85 % Mn 15 % Cu did not show a significant change of Hall constant at or near to the transition temperature.

These results prove the transition to be of an electronic nature ; whether it is the Néel temperature or not, can only be solved by further experiments.

Acknowledgements. — This work is part of the research program of the " Werkgroep Metalen F. O. M.-T. N. O. " of the " Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie ". Many thanks are due to Messrs. Fast and Wain who supplied the samples, to Messrs. Waszink and Gersdorf who have assisted in the measurements, to Professor Rathenau who initiated the work on chromium and stimulated the research reported here very much.

REFERENCES

[1] Shull (C. G.) and Wilkinson (M. K.), *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 100.
[2] Fine (M. E.), Greiner (E. S.) and Ellis (W. C.), *J. Met.*, 1951, **3**, 56.
[3] Powell (R. W.) and Tye (R. P.), *J. Inst. Met.*, 1956-1957, **85**, 185.
[4] Pursey (H.) *J. Inst. Met.*, 1957/1958, **86**, 362.
[5] de Vries (G.) and Rathenau (G. W.), *Phys. Chem. Sol.*, 1957, **2**, 339.
[6] Weiss (R. J.) and Tauer (K. J.), *Phys. Chem. Sol.*, 1958, **4**, 135.

DISCUSSION

M. Vogt. — Le Dr Lingelbach a mesuré la susceptibilité d'un chrome très pur préparé par l'Aeronautical Research Laboratory, Melbourne (Australia) et il a trouvé l'anomalie (figure 2 in *Z. Physikal. Chem.* (Frankfurt), 1958, **14**, 11). Mais nous ne savons pas si c'est un point de Curie antiferromagnétique. L'objet principal de ce travail était la susceptibilité en fonction de la température des alliages dilués du Cr avec V, Mn, Fe, Co et Ni. Les résultats obtenus sont en concordance avec ceux de Mn de de Vries : la variation de la susceptibilité causée par V est petite, mais grande par Mn, Fe, Co et Ni. Il n'a pas été possible de trouver l'anomalie en fonction de la température, à cause de l'oxyde de chromie présent dans ces alliages, qui oblige à corriger les valeurs obtenues pour eux.

Mr. de Vries. — A measurement of the magnetic susceptibility of chromium obtained from Dr. Wain in the temperature range 10 °C-60 °C did not show a sharp change of slope at the temperature where the sample did have a rather sharp change of slope in the resistance temperature curve. (The relative accuracy in these measurements was about 0,04 %.)

Mr. Kurti. — It is very disturbing that apparently no specific heat anomaly has been observed in Cr in the neighbourhood of the Néel point, even if the actual jump at the Néel point were small, one should still expect an excess magnetic specific heat C_m of such value that

$$\int^{T_N} \frac{\Delta C_m}{T} \, dT \approx R \text{ cal/°C g/atom.}$$

If the ordering is of a cooperative nature this magnetic entropy change should take place in a relatively narrow temperature range and therefore it should be possible to separate ΔC_m from the lattice and electronic specific heats.

Mr. de Vries. — As far as I know nobody has measured the specific heat in this region accurately enough to be sure whether the jump is there or not.

Mr. Wohlfarth. — Dr. Kurti's difficulty may possibly be explained along the line of Lidiard's theory of the antiferromagnetism of metals.

TABLE DES MATIÈRES

LETTRES A LA RÉDACTION

FUGACITÉ ET FONCTION $F = H - TS$ DE l'AZOTE JUSQU'A 900 ATMOSPHÈRES, AUX TEMPÉRATURES 300, 400, 500, 600, 700, 800, DEGRÉS CENTIGRADES

Par J. SAUREL et A. LECOCQ,
Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue (Seine-et-Oise).

Les résultats d'une étude expérimentale de la compressibilité de l'azote ont été récemment publiés [1]. Ils sont représentés par les deux développements (I) et (II) établis, indépendamment, par la méthode des résidus successifs qui ne limite pas *a priori* le nombre des coefficients :

$$PV = RT + BP + C_P P^2 + D_P P^3 + \dots \quad (I)$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B\frac{1}{V} + C_V\frac{1}{V^2} + D_V\frac{1}{V^3} + \dots \quad (II)$$

Il a été établi [1] que, dans le domaine s'étendant de 300 °C à 800 °C et jusqu'à 900 atm., ces deux développements peuvent être limités au terme en D. Il a été également établi, empiriquement, que les coefficients C_V et D_V peuvent être exprimés en fonction de la température T et du deuxième coefficient B, dont les valeurs correspondent aux valeurs des tables du N. B. S. [2] établies en admettant un potentiel d'interaction du type 6-12 (Lennard-Jones).

TABLEAU 1

FUGACITÉ DE L'AZOTE (atm.)

°C / Atm.	300	400	500	600	700	800
10	10,04	10,04	10,04	10,04	10,04	10,03
40	40,71	40,70	40,66	40,63	40,59	40,55
70	72,21	72,18	72,07	71,95	71,82	71,70
100	104,6	104,5	104,3	104,0	103,7	103,5
200	219,4	218,7	217,6	216,4	215,3	214,2
300	345,9	343,6	340,7	337,8	335,1	332,6
400	485,8	480,5	474,6	468,9	463,7	459,0
500	640,8	630,6	620,0	610,2	601,5	593,8
600	812,5	794,9	778,0	762,6	749,3	737,5
700	1 003	974,8	949,3	926,8	907,4	890,6
800	1 213	1 172	1 135	1 103	1 077	1 054
900	1 445	1 386	1 336	1 293	1 257	1 227

Ceci nous a permis de calculer les variations isothermes, avec la pression, des diverses fonctions thermodynamiques (énergie interne U, enthalpie H, entropie S, ainsi que $A = U - TS$ et $F = H - TS$) exprimées en cal. mole^{-1} [3 et 4]. La méthode de calcul de ces fonctions, exposée en [3] utilise à la fois la tabulation de B^* et de $dB^*/d\tau$ de Bird et Spotz [5] et les relations empiriques entre C_V, D_V et B [1]. On peut craindre qu'elle n'introduise des erreurs difficiles à déceler. Le calcul de la fugacité f de l'azote nous permet un contrôle des résultats fournis par cette méthode.

Nous avons en effet tabulé cette fugacité en utilisant la relation classique

$$\text{Ln } f = \int \frac{V}{RT}\, dp + \text{Constante}. \quad (III)$$

L'intégrale est calculée à partir du développement en pression (I). Les valeurs obtenues pour f sont données dans le tableau 1 (f est pris égal à p pour le gaz parfait). Ceci nous permet de calculer la fonction F par la relation $F = RT \text{ Ln } f + C^{te}$ (IV). La comparaison des valeurs ainsi obtenues pour F (à partir des relations I, III et IV), aux valeurs obtenues [4] par la méthode exposée en [3], et en passant par les calculs intermédiaires de PV, U, S, effectués à partir de (II), est très satisfaisante ainsi que le montre le tableau 2. La méthode de calcul exposée en [3] n'introduit donc pas, dans le cas présent, d'erreurs notables.

TABLEAU 2

FONCTION $F = H - TS$ (Cal.mole^{-1})

a) Calcul à partir de $F = RT\text{Ln}f + C^{te}$, *b*) Résultats donnés en réf. 4.

°C / ATM.		300	400	500	600	700	800
10	*a*)	2 628	3 086	3 544	4 002	4 460	4 918
	b)	2 627	3 085	3 543	4 000	4 458	4 916
40	*a*)	4 222	4 958	5 693	6 428	7 162	7 896
	b)	4 221	4 957	5 693	6 428	7 160	7 894
70	*a*)	4 874	5 724	6 572	7 419	8 266	9 111
	b)	4 874	5 723	6 572	7 417	8 264	9 109
100	*a*)	5 296	6 219	7 140	8 059	8 977	9 894
	b)	5 296	6 219	7 139	8 057	8 975	9 892
200	*a*)	6 140	7 207	8 269	9 330	10 388	11 445
	b)	6 140	7 206	8 269	9 328	10 384	11 444
300	*a*)	6 659	7 812	8 959	10 103	11 244	12 383
	b)	6 659	7 811	8 958	10 101	11 242	12 382
400	*a*)	7 045	8 260	9 468	10 672	11 872	13 070
	b)	7 046	8 260	9 467	10 670	11 870	13 069
500	*a*)	7 361	8 624	9 879	11 129	12 376	13 620
	b)	7 361	8 623	9 878	11 127	12 374	13 618
600	*a*)	7 631	8 933	10 227	11 516	12 800	14 080
	b)	7 631	8 933	10 227	11 514	12 798	14 080
700	*a*)	7 871	9 206	10 533	11 854	13 171	14 484
	b)	7 871	9 206	10 532	11 849	13 169	14 482
800	*a*)		9 452	10 808	12 156	13 501	14 842
	b)		9 452	10 807	12 157	13 499	14 840
900	*a*)		9 678	11 058	12 432	13 801	15 167
	b)		9 677	11 057	12 431	13 799	15 165

Lettre reçue le 18 novembre 1958.

RÉFÉRENCES

[1] SAUREL (J.), *Thèse*, Paris, 1958 ; *J. Rech. C. N. R. S.*, n° 42, **9**, 21.
[2] National Bureau of Standards, Circular n° 564.
[3] SAUREL (J.) et LECOCQ (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2586.
[4] SAUREL (J.) et LECOCQ (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 3025.
[5] BIRD (R. O.) et SPOTZ (E. L.), University of Visconsin, C. M. 599, 1950.

RECOMBINAISON COLONNE ENTRE IONS POSITIFS ET ÉLECTRONS DANS L'AZOTE

Par Pierre MARIN et Bang VO-XUAN,
Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

Résumé. — On a calculé l'effet de la recombinaison colonne entre ions positifs et électrons sur l'amplitude des signaux produits par une particule lourde chargée, dans une chambre d'ionisation fonctionnant en régime d'impulsions. Ce calcul a été appliqué au cas de la recombinaison colonne observée dans l'azote. Les valeurs du coefficient de recombinaison, en présence d'un champ électrique et pour des pressions de plusieurs kg/cm², sont très différentes des valeurs mesurées par Biondi et Brown pour des pressions de quelques mm de Hg, sans champ électrique.

I. **Calcul de la recombinaison colonne entre électrons et ions positifs.** — Le problème de la recombinaison colonne entre ions positifs et ions négatifs lourds a été traité par Jaffé [1]. Il permet la détermination du courant de saturation dans les chambres à ionisation fonctionnant en courant continu. Cependant, dans les chambres à ionisation, à collection électronique, fonctionnant en régime d'impulsions, la recombinaison colonne s'effectue entre ions positifs et *électrons*. A notre connaissance, ce problème n'a pas encore été traité (voir par exemple H. W. Fulbright [2]). C'est pourquoi nous avons essayé d'étendre le calcul de Jaffé au cas de la recombinaison colonne entre ions positifs et électrons.

On introduit les densités d'ions positifs n^+ et d'électrons n^-. Dans un système de coordonnées cylindriques dont l'axe des z coïncide avec la trace de la particule ionisante, n^+ et n^- vérifient maintenant deux équations différentielles aux dérivées partielles.

1er CAS. — Pas de champ électrique. Les équations sont :

$$\frac{\partial n^\pm}{\partial t} = D^\pm \left(\frac{\partial^2 n^\pm}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n^\pm}{\partial r}\right) - \alpha\, n^+\, n^- \qquad (1)$$

où D^+ et D^- sont les coefficients de diffusion des ions positifs et des électrons, et α le coefficient de recombinaison sans champ électrique.

Ces deux équations aux dérivées partielles peuvent être traitées de la même façon que l'équation unique de Jaffé. En particulier, on montre qu'il suffit d'introduire, pour obtenir une solution ayant un sens physique, deux constantes : N_0 qui est l'ionisation spécifique de la particule dans le gaz, et b, le rayon moyen de la distribution (commune) des charges au temps zéro. On trouve finalement :

$$n^\pm = \frac{N}{\pi(4D^\pm t - b^2)} e^{-r^2/(4D^\pm t + b^2)} \quad \text{avec}$$

$$N = \frac{N_0}{1 + \dfrac{\alpha N_0}{8\pi \dfrac{D^+ + D^-}{2}} \operatorname{Log}\left(1 + 4\dfrac{D^+ + D^-}{2} \cdot \dfrac{t}{b^2}\right)}. \tag{2}$$

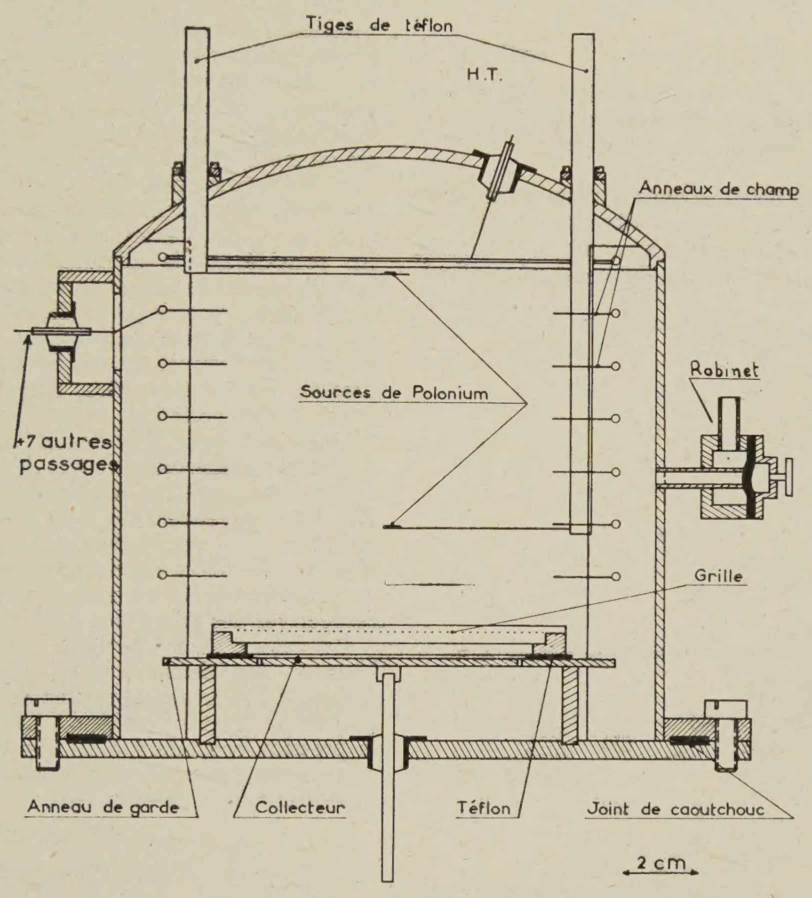


Fig. 1. — La chambre à électrodes planes et à grille.

On voit que la seule différence avec le résultat trouvé par Jaffé réside dans le fait que D est remplacé par $\dfrac{D^+ + D^-}{2}$.

2e cas. — En présence d'un champ électrique. Nous ne traiterons que le cas du champ électrique perpendiculaire à la trace, le cas où le champ électrique est parallèle à la trace se déduisant immédiatement du calcul de Jaffé.

Les équations (1) deviennent maintenant :

$$\frac{\partial n^\pm}{\partial t} = D^\pm\left(\frac{\partial^2 n^\pm}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n^\pm}{\partial r}\right) \mp u^\pm X \frac{\partial n^\pm}{\partial x} - \alpha n^+ n^- \tag{3}$$

où X est le champ électrique supposé appliqué suivant l'axe ox, u^+ et u^- sont reliés aux vitesses de dérive des ions positifs et des électrons sous l'action du champ électrique par la relation $v^\pm = u^\pm . X$ (La mobilité u^-, ainsi définie pour les électrons, dépend du rapport du champ électrique à la pression). Il est possible d'intégrer les équations différentielles (3) en suivant la méthode de Jaffé. Finalement, on trouve que la fraction F de l'ionisation collectée est :

$$F = \frac{1}{1 + \dfrac{\alpha N_0}{8\pi \dfrac{D^+ + D^-}{2}} \cdot i\dfrac{\pi}{2} e^{z/2} H_0^1\left(\dfrac{iz}{2}\right)}$$

$$\text{avec} \quad z = \frac{b^2 X^2}{2} \cdot \frac{\left(\dfrac{u^+ + u^-}{2}\right)^2}{\left(\dfrac{D^+ + D^-}{2}\right)^2} \tag{4}$$

où H_0^1 est la fonction de Hankel de première espèce. Les valeurs de la fonction

$$i\frac{\pi}{2} e^{z/2} H_0^1\left(\frac{iz}{2}\right) \quad \text{pour} \quad 2.10^{-8} \leqslant z \leqslant 24$$

ont été tabulées par Zanstra [3]. Dans le cas général où la trace de la particule fait un angle φ avec le champ électrique, Jaffé a montré que la recombinaison est encore donnée par la formule (4), en remplaçant X par $X \sin \varphi$, à condition que X et φ ne soient pas trop faibles. Dans notre cas où $X = 420$ volts/cm, on montre que φ ne doit pas être inférieur à 5° environ. Les différences avec le cas traité par Jaffé proviennent du remplacement de D par $\frac{D^+ + D^-}{2}$ et de u par $\frac{u^+ + u^-}{2}$. De plus, α est maintenant le coefficient de recombinaison entre ions positifs et électrons *en présence d'un champ électrique*. Notons qu'en général D^+ et u^+ sont négligeables devant D^- et u^-.

II. **Mesure du coefficient α dans l'azote en présence d'un champ electrique.** — On a observé un effet de recombinaison colonne marqué, au cours de l'étude de la réaction $^{14}N(n\text{-}\alpha)^{11}B$ à l'aide d'une chambre d'ionisation à électrodes planes et à grille, à remplissage d'azote (*fig.* 1). Pour des neutrons d'énergie 6,5 MeV, l'énergie moyenne emportée par le noyau résiduel ^{11}B est environ de 30 % de l'énergie totale de la réaction. L'ionisation spécifique produite par le noyau de recul ^{11}B étant à peu près trois fois plus grande que celle produite par une particule α de même énergie [4], l'effet de recombinaison colonne est donc particulièrement important le long de la trace du noyau résiduel. Les spectres d'impulsions ont été enregistrés pour des pressions de remplissage de 5, 4, 3 et 2,3 atmosphères et pour une haute tension appliquée à la chambre de − 4 200 volts. Pour chacune de ces pressions, les spectres d'impulsions dus à deux petites sources de polonium situées à des distances différentes du collecteur ont été enregistrés. La figure 2 représente les spectres obtenus, par irradiation avec des neutrons mono-énergétiques de 6,5 MeV, de la chambre remplie d'azote sous une pression de 5 et 2,3 atmosphères. On notera une augmentation très nette, de l'ordre de 20 %, de la hauteur du pic $^{14}N(n\text{-}\alpha)^{11}B$ lorsque la pression diminue de 5 à 2,3 atmosphères. D'autre part, la résolution s'améliore nettement et passe de 23 à 8 %. Remarquons que le pic $^{14}N(n\text{-}p)^{14}C$, dû aux neutrons de la réaction $^{12}C(d\text{-}n)^{13}N$, ne subit pas de déplacement appréciable. En effet, la recombinaison colonne est au moins trois fois plus faible que dans le cas précédent (l'énergie moyenne emportée par le noyau de recul ^{14}C est seulement de 10 % de l'énergie totale), et d'autre part, l'énergie totale est 3,3 fois plus petite. En considérant le déplacement du pic $^{14}N(n\text{-}\alpha)^{11}B$ lorsque la pression varie de 5 à 2,3 atmosphères, l'application de la formule (4) où X est remplacé par $X \sin \varphi$ (φ, angle de la trace ionisante avec le champ électrique) permet de trouver $\alpha = 3{,}5.10^{-5}$ cm³/sec pour une pression de 5 atmosphères d'azote et un champ électrique de 420 volts/cm.

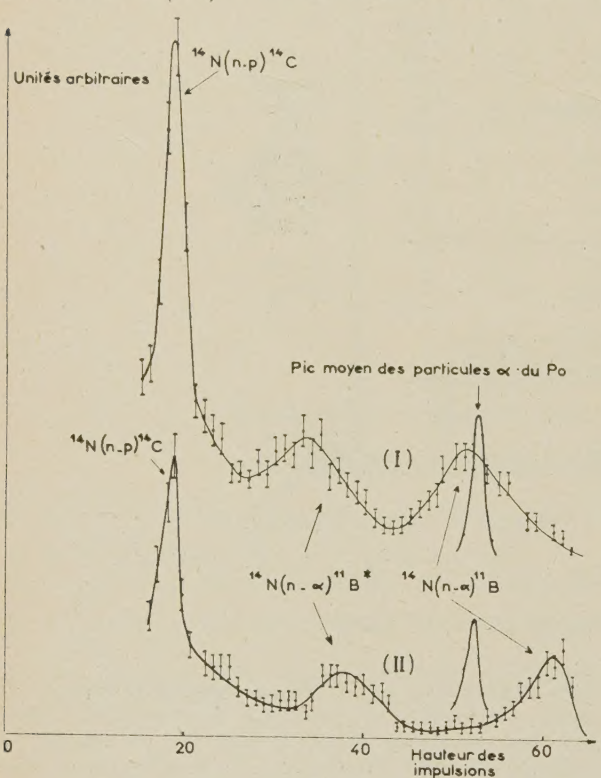


Fig. 2. — (I) H. T. = — 4 200 volts ; $P = 5$ atmos. N_2.
(II) H. T. = — 4 200 volts ; $P = 2{,}3$ atmos. N_2.

Dans le calcul fait ci-dessus, N_0 est obtenu à partir des relations énergie-parcours des particules α et ^{11}B [4] et b est pris égal à $1{,}79.10^{-3}/p$ [1] où p est en mm de Hg. Une moyenne a été faite sur les angles que font les traces des particules α et du noyau ^{11}B de recul avec la direction du champ électrique (direction des neutrons incidents) et en considérant les contributions respectives des particules α et ^{11}B dans la formule (4).

La valeur de α que nous avons trouvée est notablement supérieure à celle obtenue par Biondi et Brown [5] pour des pressions de quelques mm de Hg (α croît de $1{,}4.10^{-6}$ cm³/sec à $1{,}8.10^{-6}$ cm³/sec lorsque la pression croît de 1 à 10 mm de Hg). Elle pourrait s'expliquer par une recombinaison à trois corps (donc dépendant de la pression) [6].

Lettre reçue le 23 décembre 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Jaffé (G.), *Ann. Physik*, 1913, **42**, 303.
[2] Fulbright (H. W.), Handbuch der Physik, vol. XLV, Ed. S. Flügge, 1958, p. 26.
[3] Zanstra (H.), *Physica*, 1935, **2**, 716.
[4] Lillie (A. B.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 716.
[5] Biondi (M. A.) et Brown (S. C.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1697.
[6] Massey (H. S. W.), *Adv. Physics*, 1952, **1**, 395.

ESTIMATION DE DEUX CAUSES D'ERREUR DANS L'OBSERVATION PHOTOÉLECTRIQUE DES INTERFÉRENCES A L'INFINI D'UN MICHELSON

Par J. Terrien,
Sous-Directeur du Bureau International des Poids et Mesures.

J'ai publié dans ce même Journal [1] une étude de la sensibilité de la mesure photoélectrique de l'ordre

d'interférence au centre du champ d'anneaux à l'infini créé dans un interféromètre de Michelson. Il y était admis que l'ouverture circulaire livrant passage au flux lumineux était parfaitement centrée sur les anneaux, et que l'éclairement était uniforme sur cette ouverture en l'absence d'interférences.

Le centrage de l'ouverture est contrôlé par autocollimation ; avec quelle tolérance doit-il être effectué ? Les sources de lumière monochromatique, le tube capillaire d'une lampe à décharge étant vu en bout par exemple, lorsqu'on en forme l'image réelle sur l'ouverture, ne l'éclairent pas en général d'une façon uniforme ; avec les meilleures réglages de l'optique, on obtient un maximum d'éclairement au centre et une décroissance de part et d'autre. Ce défaut d'uniformité de l'éclairement est, dans la mesure de l'ordre d'interférence, une cause d'erreur qu'il faut évaluer.

Voici comment l'on peut calculer la grandeur des erreurs provenant de ces deux causes.

Tolérance de décentrement. — Dans le plan focal de l'objectif de focale f qui fournit l'image réelle des anneaux, le contour de l'ouverture, rapporté à deux axes rectangulaires, s'exprime par

$$x^2 + y^2 = r^2.$$

Le centre des anneaux est supposé situé aux coordonnées $x = a$ et $y = 0$.

La différence de phase entre les deux ondes est, en un point x, y,

$$\varphi = \frac{2\pi D}{\lambda}\left(1 - \frac{(x-a)^2 + y^2}{2f^2}\right) = \varphi_0 - \frac{\pi D[(x-a)^2 + y^2]}{\lambda f^2}.$$

Posons $D/\lambda = p$, ordre d'interférence au centre des anneaux et $\rho^2 = x^2 + y^2$,

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{\pi p(\rho^2 - 2ax + a^2)}{f^2}.$$

Le flux qui est mesuré après la traversée de l'ouverture est donné par l'intégrale, étendue à tout l'intérieur de l'ouverture,

$$F = \iint \left[1 + V\cos\left(\varphi_0 - \frac{\pi p(\rho^2 - 2ax + a^2)}{f^2}\right)\right] \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y.$$

Ce flux est une fonction du décentrement a, que nous avons développée en série de Taylor ; les termes impairs de ce développement doivent être nuls ; a étant petit devant r, nous avons négligé les termes d'ordre 4 et supérieurs, afin d'obtenir l'expression approchée

$$F(a) = F(0) + \frac{a^2}{r^2} F''(0).$$

Le résultat s'exprime commodément en fonction de Ω, angle solide sous lequel on voit l'ouverture depuis l'objectif :

$$F = \int_0^\Omega [1 + V\cos(\varphi_0 - p\Omega)]\, f^2\, \mathrm{d}\Omega + \frac{a^2}{2} V 2\pi p \left\{\int_0^\Omega \sin(\varphi_0 - p\Omega)\, \mathrm{d}\Omega - \int_0 p\Omega\cos(\varphi_0 - p\Omega)\, \mathrm{d}\Omega\right\}.$$

Après intégration, le flux transmis par l'ouverture s'obtient sous la forme :

$$F = \pi r^2 \left\{1 + V\left[C\cos\left(\varphi_0 - \frac{p\Omega}{2}\right) + S\sin\left(\varphi_0 - \frac{p\Omega}{2}\right)\right]\right\}$$

avec

$$C = \frac{2}{p\Omega}\sin\frac{p\Omega}{2}\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\frac{p^2\,\Omega^2}{2}\right)$$

et

$$S = \frac{a^2}{r^2}\, p\Omega\cos\frac{p\Omega}{2}.$$

Ce résultat n'est utilisable que lorsque a^4/r^4 est négligeable, mais il reste valable quelle que soit la grandeur de l'ouverture.

Son interprétation est la suivante ; si l'ouverture est centrée, $a = 0$, $S = 0$, et $C = \frac{2}{p\Omega}\sin\frac{p\Omega}{2}$; la variation de F en fonction de D ou de φ_0 est en retard de phase de $p\Omega/2$ rad par rapport à la variation d'éclairement au centre des anneaux, et la visibilité observée $\frac{F\max - F\min}{F\max + F\min}$ est $\frac{2V}{p\Omega}\sin\frac{p\Omega}{2}$, conclusions connues [1].

Si l'ouverture est décentrée, les maxima et minima de F en fonction de φ_0 ont lieu lorsque

$$\mathrm{tg}\left(\varphi_0 - \frac{p\Omega}{2}\right) = S/C.$$

Le décentrement produit donc un déphasage supplémentaire, qui s'ajoute à $p\Omega/2$, et dont la valeur est φ' telle que

$$\mathrm{tg}\,\varphi' = \frac{S}{C} = \frac{a^2}{r^2}\frac{p^2\,\Omega^2}{2\,\mathrm{tg}\frac{p\Omega}{2}}.$$

Pratiquement, on choisit $p\Omega$ inférieur à 1 rad ; on peut alors se contenter des deux premiers termes du développement en série de tg $p\Omega/2$, et l'on trouve finalement

$$\varphi' = \frac{a^2}{r^2}\, p\Omega\left(1 - \frac{5p^2\,\Omega^2}{12}\right).$$

Au Bureau International des Poids et Mesures, où la précision visée est 0,001 frange, il faut $\varphi' < 0{,}006\,3$ rad ; les valeurs limites de a/r sont alors les suivantes :

$p\Omega$	1	0,5	0,25
$\frac{a}{r}$	0,10	0,12	0,16

On devra donc centrer l'ouverture par autocollimation avec une tolérance de l'ordre du vingtième de son diamètre, ce qui est possible avec un peu de soin. La visibilité observée est :

$$V' = V\sqrt{C^2 + S^2} = V\frac{\sin\frac{p\Omega}{2}}{\frac{p\Omega}{2}}\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\frac{p^2\,\Omega^2}{2}\right) = V_1\left(1 - \frac{a^2}{r^2}\frac{p^2\,\Omega^2}{2}\right);$$

elle est pratiquement inaltérée par le décentrement tolérable.

Défaut d'uniformité de l'éclairement de l'ouverture. — On suppose que l'ouverture est bien centrée sur les anneaux, que l'éclairement E est maximum au centre, et qu'il décroît, dans des zones annulaires centrées, selon une loi parabolique en fonction du rayon, donc selon une loi linéaire en fonction de l'angle solide Ω sous-tendu par la zone considérée :

$$E = 1 - \frac{\Omega}{\Omega_0}.$$

Le flux transmis par l'ouverture est :

$$F = \int_0^{\Omega} \left(1 - \frac{\Omega}{\Omega_0}\right) [1 + V \cos (\varphi_0 - p\Omega)] \, d\Omega.$$

Dans ce qui suit Ω ne sera plus une variable, mais désignera l'angle solide sous-tendu par le contour de l'ouverture. Posons $k = \frac{\Omega}{\Omega_0}$; l'éclairement au bord est $1 - k$, l'éclairement au centre étant pris pour unité.

Le résultat de l'intégration peut s'écrire sous la forme

$$F = \frac{2-k}{2} \left\{ 1 + V \left[C \cos \left(\varphi_0 - \frac{p\Omega}{2}\right) + S \sin \left(\varphi_0 - \frac{p\Omega}{2}\right)\right]\right\}.$$

Avec

$$C = \frac{\sin \frac{p\Omega}{2}}{\frac{p\Omega}{2}}$$

$$S = -\frac{2k}{2-k} \frac{1}{p\Omega} \left(\frac{\sin \frac{p\Omega}{2}}{\frac{p\Omega}{2}} - \cos \frac{p\Omega}{2} \right).$$

Si l'éclairement est uniforme, $k = 0$ et $S = 0$. On retrouve le retard de phase $\frac{p\Omega}{2}$ de F par rapport à la variation d'éclairement au centre des anneaux.

En éclairement non uniforme s'ajoute une avance de phase φ'' donnée par

$$\operatorname{tg} \varphi'' = \frac{S}{C} = -\frac{k}{2-k} \left(\frac{2}{p\Omega} - \operatorname{cotg} \frac{p\Omega}{2}\right)$$
$$= -\frac{k}{2-k} \left(\frac{p\Omega}{6} + \frac{p^3 \Omega^3}{360} + \dots\right).$$

Pratiquement, $p\Omega$ est inférieur à 1 ; avec une approximation suffisante

$$\varphi'' = -\frac{k}{2-k} \frac{p\Omega}{6}.$$

Entre les limites $k = 0$ et $k = 0,5$, une approximation encore acceptable est

$$\varphi'' = -0,1 \, kp\Omega.$$

Par exemple, avec $p\Omega = 0,5$, valeur que nous adoptons couramment, l'erreur est inférieure à 0,001 frange si $k < 0,12$: l'éclairement au bord de l'ouverture ne doit pas tomber au-dessous de 88 % de l'éclairement au centre.

La visibilité n'est diminuée que d'une façon insignifiante par le défaut tolérable de l'uniformité d'éclairement. En éclairement uniforme

$$\frac{F \max - F \min}{F \max + F \min} = V_1 ;$$

en éclairement non uniforme, ce rapport devient V'', et $\left(\frac{V''}{V_1}\right)^2 = 1 + \frac{1}{\cos^2 \varphi''}$, ou pratiquement

$$V'' = V_1 \left(1 + \frac{\varphi''^2}{2}\right).$$

Défaut simultané de centrage et d'uniformité d'éclairement. — Le calcul complet a été effectué dans le cas le plus général où ni le maximum d'éclairement, ni les anneaux, ne sont centrés sur l'ouverture. Le déphasage résultant a été trouvé égal à la somme algébrique des deux déphasages calculés ci-dessus, augmentée de termes de moindre importance.

Lettre reçue le 30 décembre 1958.

RÉFÉRENCES

[1] TERRIEN (J.), Observations photoélectriques à l'interféromètre de Michelson. *J. Physique Rad.*, mars 1958, **19**, 390.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. — Dépôt légal : 2e trim. 1959. — Imp. TAFFIN-LEFORT, à Lille (France).